HỒ VIẾT QUÝ

Các phương pháp phân tích công cụ trong Hóa học hiện đại

EBOOKBKMT.COM

HỖ TRỢ TÀI LIỆU HỌC TẬP

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

https://tieulun.hopto.org

GS.TS. HỒ VIẾT QUÝ

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CÔNG CỤ TRONG HOÁ HỌC HIỆN ĐẠI

(Tái bản lần thứ hai)

EBOOKBKMT.COM

HỖ TRỢ TÀI LIỆU HỌC TẬP

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

https://tieulun.hopto.org

EBOOKBKMT.COM

HỖ TRỢ TÀI LIỆU HỌC TẬP

MỤC LỤC

Lời nói đầu **7**

Chương 1. Khoa học phân tích và hệ thống các phương pháp nghiên cứu . 11

1. Khoa học phân tích (ngành phân tích hiện đại) và phương hướng phát triển 11
2. Hệ thống các phương pháp phân tích 12
3. Hoá học phân tích và vai trò của nó trong ngành Phân tích 17

Chương 2. Đại cương về phổ và các phương pháp phổ 51

1. Bức xạ điện từ 51
2. Các phương pháp quang phổ 53
3. Các phương pháp tổ hợp giữa phân chia và xác định chất 67

Chương 3. Phân tích lí hoá 69

1. Các phương pháp phân tích công cụ và tín hiệu phân tích 69
2. Phân tích đo quang phân tử 70
3. Các phương pháp phân tích điện hoá 92
4. Một số phương pháp phân tách, phân chia, làm giàu 136

Chương 4. Các phương pháp đo quang nguyên tử vùng phổ UV–VIS 187

1. Đặc điểm chung của nhóm phương pháp đo quang nguyên tử vùng UV–VIS 187
2. Phương pháp đo phổ phát xạ nguyên tử 192
3. Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử 203
4. So sánh phép đo phổ hấp thụ nguyên tử và phép đo phổ phát xạ nguyên tử 216
5. Phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử 218
6. Các phương pháp đo phổ nguyên tử không dùng ngọn lửa 223

Chương 5. Phương pháp đo phổ hồng ngoại (IR) 229

1. Đặc điểm của phương pháp đo phổ hồng ngoại 229
2. Cơ sở lí thuyết của phương pháp 229
3. Kĩ thuật thực nghiệm 248
4. Các yếu tố ảnh hưởng làm dịch chuyển tần số đặc trưng 250
5. Một số ví dụ cụ thể về các dao động cơ bản của một số phân tử, một số nhóm trong phổ IR 254

https://tieulun.hopto.org

6. Phân tích định tính và phân tích định lượng bằng cách đo phổ IR 258
7. Ứng dụng của phép đo phổ hồng ngoại 261

Chương 6. Phương pháp đo phổ tán xạ tổ hợp (phổ Raman) 263
1. Hiện tượng tán xạ tổ hợp 263
2. Phổ kế Raman 271
3. Phân tích định tính và định lượng trong phép đo phổ Raman 271
4. Ứng dụng của phép đo phổ Raman 272

Chương 7. Phương pháp đo phổ hấp thụ electron (phổ kích thích electron vùng UV–VIS) 275
1. Cơ sở lí thuyết của phương pháp đo phổ UV–VIS 276
2. Kĩ thuật thực nghiệm 290
3. Ứng dụng của phép đo phổ hấp thụ electron 295

Chương 8. Phương pháp đo phổ huỳnh quang và lân quang phân tử 309
1. Cơ sở lí thuyết của phương pháp 309
2. Kĩ thuật thực nghiệm 320
3. Tiêu chuẩn đánh giá độ nhạy của phản ứng huỳnh quang 323
4. Ứng dụng của phép đo phổ huỳnh quang 324
5. Giới thiệu về sự phát quang hoá học 329

Chương 9. Phương pháp đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân 331
1. Phân loại các phương pháp vật lí ứng dụng trong hoá học 331
2. Những ưu việt của các phương pháp phân tích vật lí dùng trong hoá học 332
3. Cơ sở lí thuyết của phép đo phổ NMR 333
4. Kĩ thuật thực nghiệm của phép đo phổ NMR 345
5. Độ dịch chuyển hoá học 351
6. Tương tác spin – spin 365
7. Đường cong tích phân tín hiệu 372
8. Phân tích phổ NMR phân giải cao 374
9. Phổ NMR của các hạt nhân khác hạt nhân hiđro (^1H) 379
10. Các loại phổ NMR 2 chiều (2D–NMR), phổ NDE (1D), phổ NOESY (2D), 3 chiều (3D–NMR) và 4 chiều (4D–NMR) 381
11. Ứng dụng của phép đo phổ NMR 382

Chương 10. Phương pháp đo phổ cộng hưởng spin electron 383
1. Cơ sở lí thuyết của phương pháp 383
2. Ứng dụng phổ ESR 395

https://tieulun.hopto.org

Chương 11. Phương pháp đo phổ khối lượng 397
1. Đặc điểm của phương pháp 397
2. Nguyên tắc chung của phương pháp (phương pháp ion hoá bằng va chạm electron) 398
3. Kĩ thuật thực nghiệm 400
4. Phân loại các ion 406
5. Cơ chế phân mảnh 413
6. Phổ khối lượng của một số hợp chất 417
7. Một số ví dụ về phương pháp phân tích phổ khối lượng 426
8. Ứng dụng của phép đo phổ khối lượng 438

Chương 12. Phương pháp đo phổ tia X (tia Rơnghen) 441
1. Đặc điểm của phương pháp 441
2. Cơ sở lí thuyết của các phương pháp đo phổ tia X 442
3. Phép đo phổ hấp thu tia X. Sự tương tác của tia X với vật chất 451
4. Tia X để nghiên cứu cấu tạo mạng tinh thể 453
5. Nguyên lí cấu tạo phổ kế Rơnghen 454
6. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X 458
7. Phương pháp đo phổ huỳnh quang tia X 466
8. Ứng dụng chung của phép đo phổ tia X 471

Chương 13. Phương pháp kích hoạt phóng xạ 473
1. Bản chất của phương pháp 473
2. Phương pháp kích hoạt phóng xạ trực tiếp 473
3. Phương pháp kích hoạt phóng xạ gián tiếp 473
4. Hoạt động phóng xạ tự nhiên 473
5. Biến đổi phóng xạ nhân tạo 474
6. Chu kì bán phân hủy 474
7. Tia γ 475
8. Xác định định tính và định lượng 475
9. Đồ thị chuẩn 476
10. Xác định theo chu kì bán phân hủy 477
11. Phương pháp pha loãng đồng vị phóng xạ 477
12. Phân tích dựa theo khả năng của các nguyên tố phát xạ tia β 478
13. Chuẩn độ hoạt động phóng xạ 479
14. Bức xạ hoạt hoá bằng các nguồn có năng lượng lớn 480
15. Phân tích các nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp kích hoạt nơtron 484

Chương 14. Phương pháp phân tích nhiệt (nhiệt khối lượng, nhiệt vi phân, nhiệt quét vi phân, nhiệt cơ học, phân tích khí thoát ra) 487
1. Phân tích nhiệt khối lượng (Thermogravimetry TG) 487

https://tieulun.hopto.org

2. Phân tích nhiệt vi phân (DTA) và phép đo nhiệt lượng quét vi phân (DSC) ... 497
3. Phân tích nhiệt cơ học ... 503
4. Phân tích khí tách ra ... 509

Chương 15. Phép đo phổ phát xạ tia X ... 515
1. Nguyên tắc của phương pháp đo phổ phát xạ tia X ... 515
2. Thiết bị ... 516
3. Ứng dụng ... 516
4. Các nguyên tắc ... 516
5. Kĩ thuật thực nghiệm ... 519

Chương 16. Phép đo phổ plasma cảm ứng tổ hợp ... 523
1. Nguyên tắc của phương pháp ... 523
2. Plasma cảm ứng tổ hợp ... 523
3. Phép đo phổ plasma cảm ứng tổ hợp – phổ khối lượng ... 523
4. Các nguyên tắc ... 524
5. Thiết bị plasma cảm ứng tổ hợp ... 525
6. Phép đo phổ plasma cảm ứng tổ hợp – khối phổ ... 527
7. Ứng dụng ... 529

Chương 17. Các phương pháp tổ hợp giữa tách – xác định hợp chất ... 531
1. Giải pháp tổ hợp ... 531
2. Chiến lược phân tích tổ hợp ... 532
3. Cách giải quyết vấn đề ... 532
4. Các ưu việt của các phương pháp (kĩ thuật) tổ hợp ... 533
5. Biện pháp tổ hợp ... 533
6. Giải quyết vấn đề ... 534
7. Các ưu thế ... 535
8. Sắc kí khí – phổ hồng ngoại (Gc – IR/S) ... 536
9. Sắc kí lỏng – phổ khối lượng (Lc – MS) ... 542
10. Phép đo phổ plasma cảm ứng tổ hợp – phổ khối lượng (ICP – MS) ... 545
11. Các phương pháp tổ hợp giữa chiết và các phương pháp xác định ... 546

Chương 18. Kết hợp các phương pháp phổ để nhận biết và xác định cấu trúc phân tử ... 555
1. Nhận biết và xác định cấu trúc phân tử từ việc kết hợp các phương pháp phổ ... 555
2. Một số nguyên tắc của phương pháp giải phổ ... 555
3. Ứng dụng ... 561

Tài liệu tham khảo ... 589

https://tieulun.hopto.org

LỜI NÓI ĐẦU

Các phương pháp phân tích công cụ bao gồm các phương pháp phân tích lí – hoá và các phương pháp phân tích vật lí ứng dụng trong Hoá học hiện đại. Trong các phương pháp phân tích công cụ, Toán học, Tin học đóng vai trò cực kì quan trọng. Chúng giúp cho việc xử lí thống kê kết quả, mô hình hoá, kế hoạch hoá, tối ưu hoá thực nghiệm, tính kết quả, xử lí đồ thị, tính sai số phân tích...

Các phương pháp phân tích công cụ *là giáo trình phục vụ cho các hệ đào tạo Cử nhân (hệ chính quy, tài năng, tại chức, chuyên tu), Thạc sĩ, Tiến sĩ Hoá học trong nhiều trường Đại học và Cao đẳng của nhiều ngành đào tạo khác nhau.*

Giáo trình này được đưa vào chương trình đào tạo Thạc sĩ và Tiến sĩ, Cử nhân các hệ từ năm 1991. Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội xuất bản lần đầu năm 1998, giáo trình đã phục vụ kịp thời việc đào tạo các hệ đào tạo nói trên.

Từ năm 1991 đến nay, trong lĩnh vực các phương pháp phân tích công cụ đã xuất hiện nhiều phương pháp, các kĩ thuật phân tích hiện đại, có hiệu quả cao trong phân tích định tính, định lượng, cấu trúc, ví dụ kĩ thuật biến đổi Fourier (Fourier Transformation = FT) trong các phương pháp FT – IR/S; FT – Raman/S; FT – MS; FT – NMR/S, các thế hệ phổ kế NMR từ 500MHz đến 800MHz, đa xung, đa chiều, khử tương tác, 1, 2, 3, 4 chiều (1D – NMR, 2D – NMR, 3D – NMR, 4D – NMR,...) cho phép tăng tín hiệu đo, giảm tín hiệu nhiễu, giảm sai số, tăng độ phân

https://tieulun.hopto.org

giải, độ nhạy, độ chọn lọc, độ chính xác; hầu như trong nhiều trường hợp không cần phải tách trước các cấu tử cản trở trong mẫu phân tích, tiết kiệm được công sức, giảm thời gian phân tích... mà đạt hiệu quả phân tích cao.

Xuất hiện nhiều kĩ thuật, nhiều phương pháp tổ hợp (combined technigues, methods) giữa các phương pháp tách và phương pháp xác định hàm lượng chất như: sắc kí khí (lỏng) – phổ khối lượng, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (Gc – FT/MS; Gc – FT/IR; Lc – FT/MS; Lc – FT/IR), phương pháp tiêm mẫu vào trong dòng chảy (FIA = Flow Injection Analysis), chiết – trắc quang (huỳnh quang, cực phổ), đo hoạt độ phóng xạ, chuẩn độ, phổ plasma cảm ứng tổ hợp – phổ khối lượng (ICP – MS = Inductively Coupled plasma – Mass Spectrometry)... cho phép vừa tách được các cấu phần từ hỗn hợp mẫu vừa xác định được hàm lượng của chúng. Ngày nay, trong Hoá học hiện đại, việc xác định hàm lượng lớn và trung bình là vấn đề được giải quyết, các phương pháp phân tích công cụ cho phép xác định được hàm lượng vết, siêu vết (ví dụ, ICP – MS, AAS, AFS...).

Giáo trình ***Các phương pháp phân tích công cụ trong Hoá học hiện đại*** *gồm 18 chương, đề cập một cách toàn diện các phương pháp phân tích lí – hoá (phân tích quang học, phân tích điện hoá, phân tích phân tử, phân tích nguyên tử...), các phương pháp phân tích vật lí (các phương pháp phân tích quang phổ, phổ hấp thụ electron vùng UV–VIS, phổ huỳnh quang, lân quang phân tử, phổ hấp thụ, phát xạ, huỳnh quang, tia X nguyên tử, phổ plasma nguyên tử, phổ huỳnh quang, phổ Raman, phổ khối lượng, phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR, PMR), phổ hấp thụ, nhiễu xạ, huỳnh quang tia X), các phương pháp tách, phân chia, làm giàu.*

Các phương pháp phân tích sắc kí: sắc kí khí (rắn, lỏng), sắc kí lỏng (rắn, lỏng), sắc kí bản mỏng, sắc kí giấy, sắc kí gel (sắc kí rây phân tử), sắc kí trao đổi ion, sắc kí điện di, sắc kí mao quản...

https://tieulun.hopto.org

Các phương pháp chiết bằng dung môi hữu cơ, chiết pha rắn...

Các phương pháp tách bằng điện hoá, kết tủa, chưng cất, thăng hoa...

Qua 28 năm đào tạo hệ Sau Đại học trước đây và hệ Cao học (hiện nay), tác giả thấy cần phải biên soạn giáo trình này ở mức độ hiện đại, cập nhật có thể được nhằm phục vụ các hệ đào tạo Cử nhân (đặc biệt hệ Cử nhân chất lượng cao), hệ đào tạo Thạc sĩ và Tiến sĩ Hoá học với chất lượng ngày càng tăng.

Tác giả mong muốn nhận được sự góp ý, bổ sung của bạn đọc, đồng nghiệp để lần xuất bản sau chất lượng giáo trình càng tốt hơn, phục vụ có hiệu quả hơn sự nghiệp đào tạo, nghiên cứu khoa học, bồi dưỡng cán bộ...

Tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÁC GIẢ

https://tieulun.hopto.org

Chương 1

KHOA HỌC PHÂN TÍCH VÀ HỆ THỐNG CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Khoa học phân tích (ngành phân tích hiện đại) và phương hướng phát triển

Trong công tác nghiên cứu khoa học, giảng dạy từ bậc Đại học, trên Đại học, ngành Hoá học phải được trang bị các phương pháp phân tích có hiệu quả cao nhằm phục vụ cho các mục đích như: nhận biết chất, xác định hàm lượng chất, đặc biệt hàm lượng vết, siêu vết (cỡ ppm, cỡ ppb...), xác định cấu trúc phân tử, tinh chế, điều chế các hợp chất siêu tinh khiết dùng trong kĩ thuật cao như bán dẫn, siêu bán dẫn, công nghệ tinh vi...

Ngày nay, trong Hoá học hiện đại đã và đang sử dụng nhiều phương pháp phân tích hoá học, phân tích lí hoá, phân tích vật lí (thường gọi là phương pháp phân tích công cụ), sử dụng toán học, tin học để xử lí số liệu thực nghiệm (toán thống kê), để tối ưu hoá thực nghiệm, kế hoạch hoá, mô hình hoá thực nghiệm, nghiên cứu cơ chế phản ứng, xác định các tham số định lượng các hợp chất tạo thành...

Như vậy, do sự kết hợp hữu cơ giữa Hoá học, Vật lí, Toán học, một số khoa học khác như Sinh học, Dược học, Y học, Địa lí, Địa chất, Môi trường, Khảo cổ học v.v... đã ra đời Khoa học phân tích, tức ra đời ngành Phân tích hiện đại phục vụ có hiệu quả cho nghiên cứu khoa học, giảng dạy Hoá học, khai thác, sử dụng tài nguyên... phục vụ tốt cho công cuộc hiện đại hoá, công nghiệp hoá đất nước.

https://tieulun.hopto.org

Khoa học phân tích (ngành Phân tích hiện đại) đòi hỏi phải có một hệ thống phong phú, đa dạng các phương pháp phân tích... nhằm phục vụ cho các mục đích nêu trên. Hệ thống các phương pháp phân tích hiện đại nhằm đáp ứng kịp thời, có chất lượng cao các mũi nhọn phát triển có triển vọng trong ngành Hoá học ngày nay như: phát triển nhanh các phương pháp phân tích vật lí ứng dụng trong Hoá học (các phương pháp phân tích quang phổ), tăng độ nhạy (giảm độ phát hiện) các phương pháp phân tích, đưa Toán học, Tin học phục vụ cho nghiên cứu khoa học giảng dạy hoá học, giảm nhanh sai số phân tích,... giảm thời gian phân tích, tăng nhanh việc phân tích hữu cơ, ra đời các phương pháp phân tích mới như phép phân tích điểm, phép phân tích phá một lượng mẫu nhỏ, phép phân tích từ xa, tăng nhanh độ chọn lọc phép phân tích, sử dụng các máy ghép nối quy trình tách, phân chia, làm giàu với xác định vi lượng chất...

2. Hệ thống các phương pháp phân tích

Để đáp ứng các nhu cầu về độ nhạy, độ chọn lọc, độ lặp, độ đúng, độ chính xác, độ tin cậy của phép xác định hàm lượng, cấu trúc, Hoá học phân tích ngày nay đã và đang sử dụng các phương pháp sau:

2.1. Các phương pháp phân tích hoá học [4]

Các phương pháp phân tích hoá học (thường được gọi là phương pháp hoá học cổ điển) được hình thành và phát triển từ lâu, có truyền thống. Cho đến nay, nhóm phương pháp này vẫn còn được sử dụng, được dùng để chuẩn hoá phương pháp (như phương pháp phân tích khối lượng với sai số nhỏ $\pm$ 0,1%).

Nhóm phương pháp này có thể sử dụng cho mục đích phân tích định tính, bán định lượng và định lượng.

https://tieulun.hopto.org

Nhóm các phương pháp phân tích hoá học dựa trên bốn loại phản ứng cơ bản: phản ứng axit – bazơ, phản ứng oxi hoá – khử, phản ứng tạo phức, phản ứng tạo hợp chất ít tan [4].

Ưu điểm của nhóm phương pháp này là thiết bị đơn giản (cân phân tích và các dụng cụ thủy tinh như buret, pipet, bình định mức, eclen...) không đắt tiền, có sẵn ở các phòng thí nghiệm. Do phát triển lâu đời nên khá ổn định, lí thuyết được nghiên cứu khá đầy đủ.

Tuy nhiên, nhóm phương pháp này có một số *nhược điểm* rất cơ bản: Thời gian phân tích kéo dài, vùng phổ quan sát được hạn chế (vùng phổ UV–VIS từ 400 đến 800nm) do phải quan sát sự biến đổi tín hiệu màu sắc bằng mắt nên phạm sai số chủ quan, độ nhạy, độ chọn lọc không cao, trong các phép quan sát, xác định nhiều mẫu gặp sai số (do sự mỏi mệt của mắt người quan sát), độ đúng và độ tin cậy không cao, nhiều yếu tố gây nhiễu, gây sai số (do phần lớn phép xác định được tiến hành trong dung dịch nên có nhiều loại tương tác và gây nhiễu).

Do vậy, ngày nay phần lớn các phương pháp phân tích hoá học được thay thế dần bằng phương pháp phân tích lí – hoá, phân tích vật lí (các phương pháp phân tích công cụ).

2.2. Các phương pháp phân tích lí – hoá [5; 10]

Do các nhược điểm của các phương pháp phân tích hoá học nên ngày nay các phương pháp này được thay thế khá nhanh bằng các phương pháp phân tích lí – hoá. Nhóm phân tích lí – hoá, do các tín hiệu được đo bằng máy nên tránh được các nhược điểm của nhóm các phương pháp phân tích hoá học nêu trên. Ngoài ra, nhóm phương pháp này có độ nhạy, độ lặp, độ chọn lọc, độ chính xác, độ tin cậy cao hơn nhiều.

https://tieulun.hopto.org

Các phương pháp phân tích lí – hoá gồm:

2.2.1. Các phương pháp phân tích đo quang [7]

Nhóm này có các phương pháp: đo quang phân tử và đo quang nguyên tử. Trong nhóm đo quang phân tử có các phương pháp đo quang dựa trên phổ hấp thụ electron vùng UV–VIS (vùng tử ngoại và khả kiến), phổ huỳnh quang, lân quang phân tử, phép đo độ đục hấp thụ và khuếch tán, chuẩn độ đo quang, động học đo quang.

Trong nhóm đo quang nguyên tử vùng UV–VIS gồm các phương pháp: phương pháp đo phổ phát xạ nguyên tử (PXNT, AES); phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử (HTNT, AAS); phương pháp đo phổ huỳnh quang nguyên tử (HQNT, AFS).

Nhóm phân tích đo quang nguyên tử có nhiều ưu điểm về độ nhạy, độ lặp, độ chính xác, độ tin cậy của phép phân tích; phân tích nhanh, tiện lợi. Ngày nay, các phổ kế AES, AAS, AFS có ngọn lửa và không dùng ngọn lửa được trang bị ngày càng nhiều cho các phòng thí nghiệm.

Ví dụ: Máy AAS dùng ngọn lửa, lò grafit 6300 của hãng SHIMADZU (Nhật Bản) có trang bị bộ đo thủy ngân, bộ đo cho các nguyên tố tạo hợp chất dễ bay hơi dạng MeH_3 (Me: As, Sb, Se, Sn, Bi...). Các quá trình đo, xử lí kết quả được tự động hoá cao.

Trong nhóm các phương pháp phân tích đo quang còn có phương pháp đo phổ hồng ngoại (IR/S = Infrared Spectroscopy) và phương pháp đo phổ Raman (Raman/S).

Nhóm này được sử dụng cho mục đích nghiên cứu cấu trúc phân tử, nhận biết chất, xác định định lượng. Ngày nay đã phát triển kĩ thuật biến đổi Fourier (FT = Fourier Transformation; FT/IR = Fourier, Transformation– Infrared Spectrophotometer) cho phép tăng hiệu quả cao của phép đo phổ này. Tương tự, ta có phép đo phổ Raman biến đổi Fourier (FT/Raman/S).

https://tieulun.hopto.org

2.2.2. Nhóm các phương pháp phân tích điện hoá [4,5]

Nhóm này gồm các phương pháp:

– Phương pháp đo độ dẫn diện [4; 5; 6]

– Phương pháp đo điện thế [4; 5; 6 10]

– Các phương pháp điện phân [4; 5; 6; 10]

– Phương pháp đo điện lượng [4; 5; 6; 10]

– Phương pháp cực phổ (phương pháp Vôn – Ampe) [4; 5; 6]

– Phương pháp chuẩn độ Ampe.

Nhóm phương pháp này có độ nhạy, độ chọn lọc, độ chính xác khá cao.

2.2.3. Nhóm các phương pháp tách, phân chia, làm giàu

Nhóm này có các phương pháp phân chia sau:

a. Phân chia bằng chiết bởi dung môi (hay hỗn hợp dung môi): Đây là phương pháp tách, phân chia, làm giàu có hiệu quả tốt, giá thành thấp, có tính khả thị ở nước ta.

b. Phân chia bằng các phương pháp phân tích sắc kí:

Đây là nhóm phương pháp phân chia, làm giàu phong phú gồm:

– Sắc kí lỏng dạng cột (sắc kí lỏng hiệu suất cao);

– Sắc kí lỏng – rắn (sắc kí hấp phụ lỏng);

– Sắc kí trao đổi ion;

– Sắc kí lỏng – lỏng trên cột (sắc kí phân bố);

– Sắc kí lớp mỏng;

– Sắc kí giấy;

– Sắc kí gel (sắc kí rây phân tử);

– Sắc kí khí.

https://tieulun.hopto.org

Các thiết bị sắc kí trang bị khá phổ biến cho các phòng thí nghiệm. Các phương pháp phân tích sắc kí cho hiệu quả tách, phân chia, làm giàu đạt hiệu quả cao.

Đặc biệt, các máy ghép nối giữa sắc kí khí hoặc sắc kí lỏng với các loại phổ IR Raman MS, có biến đổi Fourier cho hiệu quả cao trong phân tích hàm lượng vết và phân tích cấu trúc.

c. Các phương pháp tách, phân chia, làm giàu khác:

– Tách, làm giàu bằng kết tủa, cộng kết.

– Tách, làm giàu bằng cách chưng cất.

– Tách, làm giàu bằng thăng hoa.

– Tách, làm giàu bằng cách đun nóng vùng.

– Tách, làm giàu bằng kết tủa điện hoá.

2.3. Các phương pháp phân tích vật lí

Đây là nhóm phân tích được đặc trưng bằng máy móc, thiết bị hiện đại, đắt tiền, đạt hiệu quả cao về xác định hàm lượng vết, siêu vết (cỡ ppm, cỡ ppb) và xác định cấu trúc.

Nhóm phương pháp này sử dụng các nguồn bức xạ điện từ (BXĐT) từ vùng sóng cực ngắn (tia X) đến vùng sóng dài (sóng vô tuyến). Nhóm này bao gồm các phương pháp phân tích phổ sau:

– Phổ hấp thụ electron (UV–VIS);

– Phổ huỳnh quang, lân quang phân tử;

– Phổ hồng ngoại, phổ Raman;

– Phổ phát xạ nguyên tử (PXNT, AES);

– Phổ hấp thụ nguyên tử (HTNT, AAS);

– Phổ huỳnh quang nguyên tử (HQNT, AFS);

– Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR, PMR, ^{13}C – NMR, ^{19}F – NMR; ^{31}P – NMR; $^{14}N(^{15}N)$ – NMR; ^{11}B – NMR);

https://tieulun.hopto.org

– Phổ cộng hưởng spin electron;

– Phổ khối lượng;

– Phổ hấp thụ tia Rơnghen (tia X);

– Phổ nhiễu xạ tia X;

– Phổ huỳnh quang tia X;

– Phổ phát xạ tia X;

– Phổ tia γ;

– Phương pháp kích hoạt phóng xạ (RAM).

Nhóm phân tích vật lí sử dụng các kĩ thuật hiện đại, hiệu quả cao như kĩ thuật xung, biến đổi Fourier, NMR 2, 3, 4 chiều (2D – NMR; 3D – NMR; 4D – NMR) cho kết quả phân tích hàm lượng, xác định cấu trúc với độ nhạy, độ chính xác, độ chọn lọc cao. Việc sử dụng các phương pháp phân tích vật lí trong Hoá học hiện đại tạo cho Hoá học có được các phương pháp phân tích nhanh, nhạy, tin cậy, hiệu quả cao.

3. Hoá học phân tích và vai trò của nó trong ngành Phân tích

3.1. Các nhiệm vụ cần giải quyết

Hoá học phân tích cùng với ngành Phân tích hiện đại là lĩnh vực gồm nhiều ngành khoa học (Scientific disciplines) được sử dụng để nghiên cứu thành phần hoá học, cấu trúc và các tính chất của vật liệu, ứng dụng trong khoa học, kĩ thuật và đời sống.

Mục đích của phân tích hoá học là tìm hiểu và giải thích các thông tin về Hoá học mang lợi ích cho xã hội trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

Phạm vi và những ứng dụng của ngành Phân tích hiện đại rất rộng như kiểm tra chất lượng trong các ngành công nghiệp sản xuất, dự báo lâm sàng, phân tích các đối tượng môi trường,

https://tieulun.hopto.org

thử nghiệm các mẫu địa chất và tiến hành các nghiên cứu cơ bản cũng như ứng dụng đa dạng v.v...

Ngành Phân tích hiện đại bao gồm việc ứng dụng của nhiều ngành kĩ thuật, phương pháp luận phong phú, đa năng để thu được và đánh giá các thông báo định tính, định lượng, cấu trúc về bản chất của vật liệu [36]:

– Phân tích định tính là nhận biết các phân tử, các nguyên tố và các hợp chất có mặt trong mẫu.

– Các phép phân tích định lượng nhằm xác định hàm lượng tuyệt đối và tương đối của các phân tử, các nguyên tố hoặc các hợp chất hiện diện trong mẫu.

– Phân tích cấu trúc là xác định sự sắp xếp không gian của các nguyên tử, các nguyên tố hoặc phân tử và sự nhận biết các nhóm đặc trưng của các nguyên tử (các nhóm chức).

– Các nguyên tố, các phân tử hoặc các hợp chất là đối tượng phân tích được gọi chung là chất phân tích (analyte).

– Phần còn lại của vật liệu hoặc của mẫu trong đó chất phân tích tạo ra được gọi chung là phông, nền (matrix).

Việc hiểu biết và sự giải thích các thông tin định tính, định lượng và cấu trúc là rất cần cho nhiều hướng tìm kiếm của con người ở trên và ngoài Trái Đất. Sự duy trì và cải tiến chất lượng cuộc sống trên thế giới và việc quản lí các nguồn tài nguyên đều dựa trên các thông báo nhận được từ phép phân tích hoá học. Các ngành công nghiệp sản xuất sử dụng các dữ liệu phân tích để dự báo về chất lượng và nhược điểm của vật liệu, của sản phẩm trung gian và các sản phẩm cuối cùng. Sự tiến bộ và nghiên cứu trong nhiều lĩnh vực phụ thuộc vào việc thiết lập thành phần hoá học của các vật liệu thiên nhiên hay do con người làm ra và sự dự báo các chất độc hại trong môi trường có tầm quan trọng ngày càng tăng hơn bao giờ hết.

https://tieulun.hopto.org

Việc nghiên cứu các hệ sinh học và các hệ phức tạp khác cũng dựa trên sự thu lượm một lượng lớn các dữ liệu phân tích.

Các dữ liệu phân tích cần một phạm vi lớn các nguyên lí và tình huống, nó bao gồm không chỉ có Hoá học mà còn cả nhiều ngành khoa học khác, từ Sinh học đến Động vật học, cả các ngành nghệ thuật như Hội họa, Điêu khắc, Khảo cổ học. Thám hiểm vũ trụ và chẩn đoán bệnh là hai lĩnh vực khác hẳn nhau nhưng các dữ liệu phân tích cũng đóng vai trò cực kì quan trọng.

Ứng dụng ngành phân tích hiện đại vào các lĩnh vực quan trọng sau :

– *Kiểm tra chất lượng (QC = Quality Control)*

Trong nhiều ngành công nghiệp sản xuất, để đảm bảo cho chất lượng và tính ổn định thành phần hoá học của vật liệu thô (chưa chế biến), các sản phẩm trung gian và sản phẩm cuối cùng rất cần phải được dự báo. Hầu như tất cả sản phẩm tiêu dùng từ ô tô đến quần áo, dược phẩm và các món ăn, các hàng về điện, các thiết bị thể thao và các sản phẩm làm vườn đều dựa trên phân tích hoá học. Thức ăn, dược phẩm và các ngành công nghệ nước uống đặc biệt cần phải có thiết bị chính xác đến nghiêm ngặt nhằm đảm bảo về pháp chế đối với các cấu tử chính và các mức (ngưỡng) cho phép của độ nhiễm bẩn hay độ không tinh khiết. Công nghệ điện tử cần có những phép phân tích ở mức siêu vết (Ultra – trace) một phần do liên quan đến việc chế tạo các vật liệu bán dẫn.

Các phương pháp được kiểm tra bằng máy tính, tự động hoá cho phép phân tích quá trình xảy ra liên tục, được sử dụng trong một số ngành công nghiệp.

https://tieulun.hopto.org

– Dự báo và kiểm tra các chất ô nhiễm

Sự có mặt của một số kim loại nặng độc hại (như Pb, Cd, Hg, As,...), các hoá chất hữu cơ như policlo diphenyl, các chất tẩy rửa và các chất khí thoát ra từ các xe cộ (các oxit cacbon, nitơ; sunfua và các hiđrocacbon) chuyển vào môi trường là những nguồn nguy cơ cho sức khỏe con người; chúng cần phải được dự báo trước bằng các phương pháp nhạy, chính xác của phép phân tích và phải có các phương pháp điều trị thích hợp.

Các nguồn ô nhiễm cơ bản là các chất khí, chất rắn và nước thải (lỏng), được thải ra hoặc được tích tụ từ các khu công nghiệp và từ phương tiện giao thông.

– Các nghiên cứu sinh học và điều trị

Hàm lượng các kim loại dạng vết (như Na, K, Ca và Zn), các hoá chất được tạo ra một cách tự nhiên như cholesterol, các loại đường và urê, các chất thuốc uống trong các chất lỏng của cơ thể các bệnh nhân tại ở bệnh viện đòi hỏi phải được dự báo trước. Tốc độ phân tích thường là yếu tố quyết định và các phương pháp tự động thường được sử dụng cho các phép phân tích này.

– Thử nghiệm địa chất

Giá trị thương mại của các quặng và khoáng chất được xác định bởi các định mức của một số kim loại đặc biệt; các kim loại này phải được xác định một cách chính xác nhờ các phương pháp phân tích tin cậy. Các phòng thí nghiệm thường được sử dụng làm trọng tài khi nảy sinh tranh cãi.

– Những nghiên cứu cơ bản và nghiên cứu ứng dụng

Thành phần và cấu trúc hoá học của vật liệu được sử dụng hay đã được khai thác trong các chương trình nghiên cứu, trong nhiều phương pháp cũng có ý nghĩa quan trọng... Những chất

https://tieulun.hopto.org

hay thuốc mới hoặc vật liệu có giá trị thương mại tiềm tàng được tổng hợp thì những đặc trưng hoá học đầy đủ phải được nghiên cứu từ các công trình phân tích quan trọng. Hoá học tổ hợp là một ngành được sử dụng trong nghiên cứu về Dược; nó tạo ra một số lượng rất lớn các hợp chất mới cần đến sự xác nhận từ việc nhận biết và nghiên cứu cấu trúc.

3.2. Các nội dung và phương pháp phân tích

Sự lựa chọn, khai thác và làm cho có hiệu quả các phương pháp dành riêng cho phép phân tích để nhận được các dữ liệu tin cậy trong nhiều lĩnh vực là những vấn đề có tính nguyên tắc mà nhà phân tích hoá học phải nắm chắc và quán triệt.

Bất kì một phép phân tích nào cũng được phân ra một số giai đoạn bao gồm cả việc xem xét về mục đích phân tích, chất lượng các kết quả cần có và các bước riêng biệt trong toàn bộ phương pháp phân tích.

3.2.1. Các nội dung cần phân tích

Phần lớn các hướng quan trọng của phép phân tích là đảm bảo để tạo được các dữ liệu tin cậy và bổ ích về thành phần định tính và định lượng của vật liệu cũng như thông báo về cấu trúc các hợp chất riêng biệt có trong mẫu. Nhà Hoá học Phân tích thường phải kết hợp với các nhà khoa học khác và những người có liên quan nhằm tìm được số lượng và chất lượng của thông báo cần có, trình tự cho công việc để hoàn thành công trình và cân nhắc những vấn đề tài chính có thể nảy sinh. Phần lớn các kĩ thuật và phương pháp phân tích đặc thù sau đó được lựa chọn từ các phương pháp này với kĩ thuật có sẵn cho phép phân tích hợp chất có thành phần hay cấu trúc chưa biết. Nhà Hoá học Phân tích cũng cần phải đánh giá các đối tượng phân tích

https://tieulun.hopto.org

và hiểu biết những khả năng của các kĩ thuật phân tích khác nhau mà họ sử dụng; thiếu điều này thì sự hợp lí và phương pháp hiệu quả cần thiết sẽ không được chọn đúng hoặc không được tiến triển.

3.2.2. Các phương pháp phân tích

Các giai đoạn hay từng bước trong toàn bộ phương pháp phân tích có thể được tổng kết như sau:

a. Xác định vấn đề

Thông báo phân tích và mức độ chính xác đòi hỏi. Giá trị, sự chọn đúng, lợi ích, mức độ dễ kiếm các thiết bị phòng thí nghiệm và các điều kiện thuận lợi đạt được.

b. Chọn kĩ thuật và phương pháp

Chọn kĩ thuật tốt nhất mà phép phân tích đòi hỏi, ví dụ như sắc kí, phép đo phổ hồng ngoại, phép chuẩn độ, nhiệt khối lượng v.v... Chọn phương pháp thích hợp là chọn các thiết bị lần lượt, chi tiết dùng cho kĩ thuật đã chọn.

c. Lấy mẫu

Chọn một mẫu nhỏ của vật liệu để phân tích. Khi mẫu không đồng nhất (màu hỗn tạp) thì phải cần dùng các phương pháp đặc biệt để đảm bảo cho mẫu đại diện xác thực đã nhận được.

d. Xử lí mẫu sơ bộ hay mẫu thử

Cần chuyển mẫu vào dạng thích hợp cho việc nhận biết hay đo hàm lượng của chất phân tích. Công việc này bao gồm cả việc hoà tan mẫu, chuyển chất phân tích vào dạng hoá học đặc biệt hoặc tách chất phân tích ra khỏi các hợp chất khác của mẫu (nền mẫu, analyte matrix) có thể gây cản trở cho việc nhận biết hoặc các phép đo định lượng.

https://tieulun.hopto.org

e. Phân tích định tính

Thử nghiệm mẫu ở những điều kiện được kiểm soát và đặc thù. Tiến hành các phép thử trên vật liệu chuẩn để so sánh, giải thích các thí nghiệm nhận được.

f. Phân tích định lượng

Điều chế các chất chuẩn có chứa hàm lượng đã biết của chất phân tích hay các thuốc thử sạch để tương tác với chất phân tích.

Chuẩn hoá (calibration) các thiết bị để xác định sự phù hợp với các chất chuẩn ở những điều kiện được khống chế. Kiểm tra sự phù hợp về thiết bị cho từng mẫu ở cùng các điều kiện như các điều kiện đã tiến hành với các mẫu chuẩn. Tất cả các phép đo có thể lặp lại để cải thiện độ tin cậy của dữ liệu, nhưng cũng cần quan tâm đến giá trị và thời gian tiêu tốn. Tính toán các kết quả và đánh giá thống kê.

g. Chuẩn bị báo cáo và làm các hồ sơ phân tích

Công việc này bao gồm từ việc tổng kết phương pháp phân tích, các kết quả và đánh giá thống kê và tất cả các chi tiết của mọi vấn đề gặp phải ở mọi giai đoạn phân tích.

h. Duyệt lại những vấn đề chính

Các kết quả cũng cần được thảo luận với sự quan tâm đến ý nghĩa và sự thích hợp của chúng trong việc giải quyết những vấn đề cơ bản. Cũng có khi cần lặp lại các phép phân tích hay làm các phép phân tích mới.

3.3. Kĩ thuật và phương pháp phân tích

Gia công hoá học hay hoá – lí làm cơ sở cho các phép đo phân tích được mô tả như các kĩ thuật phân tích.

Các phương pháp phân tích: Phương pháp là cách trình bày chi tiết trên thiết bị đối với phép phân tích cụ thể có sử dụng kĩ thuật đặc trưng.

https://tieulun.hopto.org

Hiệu lực của phương pháp: Sự gia công từ phương pháp phân tích để kiểm tra lại độ tin cậy theo nghĩa bao hàm cả độ chính xác, độ lặp lại và tính thiết thực liên quan đến những ứng dụng có mục đích.

Các kĩ thuật phân tích

Có nhiều phép xử lí hoá học hay hoá – lí được sử dụng để nhận được thông báo phân tích. Các phép xử lí này có liên quan đến một phạm vi rất rộng của các tính chất nguyên tử và phân tử và các hiện tượng làm cho các nguyên tố và các hợp chất được nhận biết hay được đo lường định lượng dưới những điều kiện được kiểm soát (hay khống chế). Việc xử lí cơ bản sẽ xác định được các kĩ thuật phân tích thích hợp khác nhau. Những kĩ thuật phân tích quan trọng nhất được liệt kê trong bảng 1.1 cho phép phân tích, định lượng cấu trúc và các tính chất của chất phân tích trong mẫu có thể đo được.

Các phép đo phổ nguyên tử phân tử và sắc kí bao gồm một nhóm lớn nhất và được sử dụng nhiều nhất của các kĩ thuật phân tích mà tiếp theo có thể được phân nhỏ hơn để phù hợp với cơ sở hiệu lí của chúng. Các kĩ thuật quang phổ có thể bao gồm cả sự phát xạ hay hấp thụ bức xạ điện từ của một vùng rất rộng của năng lượng và có thể tạo ra các thông báo về định tính, định lượng, cấu trúc dùng cho phép phân tích các cấu tử chính trong mẫu cho đến vùng siêu vết. Những kĩ thuật quang phổ phân tử, nguyên tử quan trọng nhất và những ứng dụng có tính nguyên tắc của chúng được liệt kê ở bảng 1.2.

Các kĩ thuật sắc kí cho phép tạo ra các biện pháp tách các cấu tử của hỗn hợp mà các phép phân tích định tính, định lượng đồng thời cần đến chúng. *Việc kết hợp các kĩ thuật sắc kí và quang phổ được gọi là phương pháp ghép* (tức phương pháp tổ hợp, hyphenation) tạo ra các phương pháp hiệu quả cao trong việc tách và nhận biết các hợp chất chưa biết.

https://tieulun.hopto.org

Bảng 1.1. Các kĩ thuật phân tích và những ứng dụng chính [36]

Số TT	Kĩ thuật	Tính chất được đo	Những lĩnh vực áp dụng chính thức
1	Phép phân tích khối lượng	Khối lượng của chất phân tích nguyên chất hay hợp chất có hệ số tỉ lượng đã biết	Phân tích định lượng các cấu tử chính hay phụ
2	Phép chuẩn độ	Thể tích của dung dịch thuốc thử tiêu chuẩn tương tác với chất phân tích	Phân tích định lượng các cấu tử chính hay phụ
3	Phép đo phổ nguyên tử và phân tử	Bước sóng hay cường độ của bức xạ điện từ phát xạ hay hấp thụ bởi chất phân tích	Phân tích định tính, định lượng, cấu trúc các cấu tử chính cho đến hàm lượng vết
4	Phép đo phổ khối lượng	Khối lượng của chất phân tích hoặc các mảnh vỡ của nó	Phân tích định tính, cấu trúc các cấu tử chính cho đến hàm lượng vết, tỉ lệ các đồng vị
5	Sắc kí và điện di	Các tính chất hoá lí khác nhau của các chất cần tách	Tách định tính và định lượng của hỗn hợp cho cấu tử chính cho đến hàm lượng vết
6	Phân tích nhiệt	Sự thay đổi hoá học hay vật lí trong chất phân tích khi nung nóng hay làm lạnh	Đặc trưng của từng chất hay hỗn hợp, các cấu tử chính hay phụ
7	Phân tích điện hoá	Các tính chất điện của chất phân tích trong dung dịch	Phân tích định tính và định lượng các cấu tử chính cho đến hàm lượng vết
8	Phân tích hoá phóng xạ	Bức xạ hạt nhân ion hoá đặc trưng phát xạ bởi chất phân tích	Phân tích định tính và định lượng các cấu tử chính cho đến hàm lượng vết

https://tieulun.hopto.org

Bảng 1.2. Các kĩ thuật quang phổ và các ứng dụng chính [36]

Số TT	Kĩ thuật	Cơ sở	Những ứng dụng chính
1	Phép đo phát xạ flasma (PES)	Phát xạ nguyên tử sau khi bị kích thích trong flasma khi nhiệt độ cao	Xác định một số kim loại và phi kim chủ yếu ở hàm lượng vết
2	Phép đo phổ phát xạ ngọn lửa (FES)	Phát xạ nguyên tử sau khi bị kích thích bằng ngọn lửa	Xác định chất kiềm, kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ
3	Phép đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)	Hấp thụ nguyên tử sau khi bị ion hoá bằng ngọn lửa hoặc bằng các nguồn nhiệt điện	Xác định một số kim loại dạng vết và một số phi kim
4	Phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử (AFS)	Phát xạ huỳnh quang nguyên tử sau khi được kích thích bằng ngọn lửa	Xác định thủy ngân và các hiđrua của các phi kim hàm lượng vết
5	Phép đo phổ phát xạ tia X (X – Ray AES) (X – Ray AFS)	Phát xạ nguyên tử hay phát xạ huỳnh quang nguyên tử sau khi bị kích thích bằng chùm electron hay bức xạ điện từ	Xác định các cấu tử thành phần chính và phụ của các mẫu luyện kim và các mẫu địa chất
6	Phép đo phổ phát xạ tia γ (γ – Ray NES)	Phát xạ tia γ sau khi bị kích thích hạt nhân	Dự báo các nguyên tố hoạt động phóng xạ trong các mẫu môi trường
7	Phép đo phổ hấp thụ electron vùngUV–VIS (UV–VIS/EAS)	Hấp thụ electron phân tử trong dung dịch	Xác định định lượng các hợp chất hữu cơ chưa bão hoà

https://tieulun.hopto.org

Số TT	Kĩ thuật	Cơ sở	Những ứng dụng chính
8	Phép đo phổ hồng ngoại (IR/S)	Hấp thụ phân tử dao động	Nhận biết các hợp chất hữu cơ
9	Phép đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR/S)	Hấp thụ hạt nhân (sự thay đổi trạng thái spin)	Nhận biết, phân tích cấu trúc các hợp chất hữu cơ
10	Phép đo phổ khối lượng (MS)	Sự ion hoá và sự phân mảnh của phân tử	Nhận biết và phân tích cấu trúc các hợp chất hữu cơ

Các kĩ thuật điện di (Electrophoresis) là kĩ thuật tách khác, tương tự được sử dụng để tách các phân tử tích điện. Các kĩ thuật tách có tính nguyên tắc và ứng dụng của chúng được liệt kê trong bảng 1.3.

Bảng 1.3. Các kĩ thuật tách và những ứng dụng chính [36]

Số TT	Kĩ thuật	Cơ sở	Những ứng dụng chính
1	Sắc kí bản mỏng (TLC)	Các tốc độ khác nhau của sự di chuyển chất phân tích qua pha tĩnh bởi sự chuyển động của pha động lỏng hay chất khí	Phân tích định tính các hỗn hợp
2	Sắc kí khí (GC)		Xác định định tính và định lượng các hợp chất bay hơi
3	Sắc kí lỏng hiệu suất cao (HPLC = High–performance liquid chromatography)		Xác định định tính và định lượng các hợp chất không bay hơi

https://tieulun.hopto.org

Số TT	Kĩ thuật	Cơ sở	Những ứng dụng chính
4	Sắc kí điện di (EPC = Electrophoresis Chromatography)	Các tốc độ khác nhau của sự di chuyển chất phân tích qua môi trường đệm	Xác định định tính, định lượng các hợp chất ion
5	Chiết bằng dung môi và chiết pha rắn (Solvent and Solid Extraction)	Phân bố khác nhau của chất phân tích trong 2 dung môi không trộn lẫn	Xác định định tính, định lượng, làm giàu các hợp chất

Các phương pháp phân tích

Phương pháp phân tích bao gồm những chỉ dẫn chi tiết, từng bước cho phép tiến hành phép phân tích định tính, định lượng, cấu trúc của mẫu đối với một hoặc vài chất phân tích và việc sử dụng kĩ thuật đặc trưng. Phương pháp cũng bao gồm cả việc tổng hợp danh mục các hoá chất, các thuốc thử được dùng, các máy móc ở phòng thí nghiệm, dụng cụ thủy tinh và các thiết bị chuyên dùng. Chất lượng và các nguồn hoá chất bao gồm dung môi và các đặc tính hiệu suất đòi hỏi của các thiết bị cũng sẽ được đặc trưng như chính phương pháp nhận được mẫu đại diện của vật liệu cần phân tích. Điều này có tầm quan trọng quyết định trong việc nhận được các kết quả có ý nghĩa. Việc chuẩn bị hay xử lí sơ bộ mẫu sẽ được tiếp nối với sự chuẩn hoá cần thiết các thuốc thử hay chuẩn hoá dụng cụ ở các điều kiện đặc trưng. Những thử nghiệm định tính đối với chất phân tích hay các phép đo định lượng ở cùng các điều kiện như các điều kiện đã được sử dụng cho các chất chuẩn sẽ kết thúc phần thực nghiệm của phương pháp.

https://tieulun.hopto.org

Những giai đoạn còn lại có liên quan đến gia công dữ liệu; các phương pháp tính toán cho phép phân tích định lượng và làm báo cáo phân tích. Đánh giá thống kê các dự kiến định lượng là rất quan trọng trong việc tìm ra độ tin cậy, giá trị của dữ liệu và việc sử dụng các tham số thống kê khác nhau cũng như các phép thử nghiệm là rất phổ biến.

Nhiều phương pháp phân tích chuẩn được công bố như các bài báo khoa học trong các tạp chí phân tích và các tài liệu khoa học khác và trong sách giáo khoa. Việc tập hợp dữ liệu về các tổ hợp nghề nghiệp tiêu biểu, ví dụ như mĩ phẩm, thức ăn, thép, sắt, dược liệu, chất dẻo polime, hội họa và công nghệ nước uống rất có giá trị. Các chất tiêu chuẩn, các cơ quan có thẩm quyền luật pháp, các chú thích sử dụng của công nghệ sản xuất thiết bị, hội Hoá học Hoàng gia và Hãng Bảo vệ môi trường Mĩ là các nguồn quý giá của các phương pháp tiêu chuẩn.

Thường thì các phòng thí nghiệm cũng sẽ tự tạo ra các phương pháp riêng hoặc làm cho các phương pháp có sẵn thích ứng với các mục đích riêng được đặt ra. Sự phát triển tiếp phương pháp tạo ra một phần có ý nghĩa quan trọng trong công việc của phần lớn các phòng thí nghiệm phân tích và hiệu quả của phương pháp; việc đánh giá lại định kì phương pháp cũng rất cần thiết.

Việc lựa chọn phương pháp phân tích thích hợp phải lưu ý đến một số yếu tố sau:

– Mục đích của phép phân tích, quỹ thời gian cho phép cũng như cân nhắc giá thành phát sinh.

– Hàm lượng chất phân tích có thể có và giới hạn phát hiện đòi hỏi.

– Bản chất của mẫu, lượng mẫu có thể kiếm được và lượng mẫu cần có, phương pháp chuẩn bị mẫu.

https://tieulun.hopto.org

– Độ chính xác đòi hỏi với phép phân tích định lượng.

– Sự dễ hay khó kiếm các vật liệu chuẩn để so sánh, các chất chuẩn, hoá chất, dung môi, thiết bị và những điều kiện thuận lợi có được.

– Sự cản trở có thể khi nhận biết hay đo lường định lượng chất phân tích và mức độ làm sạch mẫu để tránh được sự cản trở của phông.

– Mức độ của độ chọn lọc, các phương pháp có được có thể chọn lọc đối với một số ít các chất phân tích hoặc đặc trưng chỉ đối với một chất phân tích.

– Kiểm tra chất lượng và các yếu tố an toàn.

Hiệu quả của phương pháp

Các phương pháp phân tích phải chỉ ra và cho các dữ liệu đáng tin cậy, không thiên vị và thích hợp đối với các mục đích ứng dụng. Phần lớn các phương pháp gồm nhiều giai đoạn và quy trình xử lí, để có độ tin cậy cao nói chung bao gồm các bước trong đó các tham số thực nghiệm tối ưu được thử nghiệm trong các điều kiện bên ngoài; chúng phải nhạy với việc thay đổi điều kiện và phát hiện các nguồn sai số khi nghiên cứu.

Cách thức chung là bắt đầu từ giai đoạn đo cuối cùng, bằng cách sử dụng các chất chuẩn hoá có độ sạch cao đã biết cho mỗi chất phân tích để tìm ra các đặc trưng hiệu quả của hệ nhận biết (có ý nghĩa là tính đặc thù, khoảng nồng độ, sự trả lời có tính chất định lượng (sự tuyến tính), độ nhạy, độ ổn định và độ lặp). Các yếu tố bên ngoài như nhiệt độ, độ ẩm và sự thay đổi áp suất cũng được lưu ý trong giai đoạn này và việc xử lí thống kê được làm từ việc lặp lại các phép đo. Sau đó, việc xử lí được tập trung theo hướng ngược lại. Qua các giai đoạn trước đó của phương pháp, theo dõi xem các điều kiện tối ưu và hiệu quả tìm được đối với phép đo cuối cùng trên chất phân tích thì các chất

https://tieulun.hopto.org

chuẩn dùng làm chuẩn có còn hiệu lực nữa không. Ở chỗ nào mà điều này xảy ra không như đã nói ở trên thì những điều kiện mới cần được nghiên cứu bằng cách điều chỉnh phương pháp và lặp lại việc xử lí.

Tổng hợp lại phương cách này được chỉ ra ở sơ đồ trang 32 trong biểu đồ liên tiếp đối với tín hiệu của phương pháp.

Ở mỗi một giai đoạn, các kết quả được xử lí bằng cách dùng các thử nghiệm thống kê thích hợp và được so sánh đối với tính ổn định các kết quả giai đoạn trước. Khi sự thay đổi không thể chấp nhận được thì phải thay đổi phương pháp và lặp lại việc xử lí. Tính hiệu quả và các yếu tố bên ngoài của toàn phương pháp cuối cùng phải được thử nghiệm với sự kiểm tra ở hiện trường trong một hay nhiều phòng thí nghiệm được chỉ định trước khi phương pháp được xem như hoàn toàn có hiệu lực thực hiện.

3.4. Sai số trong phân tích [11; 26]

Bất cứ một phép phân tích nào cũng có thể phạm sai số. Việc đánh giá kết quả phân tích thu được có đúng, có chính xác không và mức độ đúng và chính xác như thế nào là việc làm cần thiết.

Thường từ n lần thí nghiệm, ta chỉ nhận được giá trị trung bình $\overline{x}$. Nếu giá trị thực μ của đại lượng cần đo, thì sai số tuyệt đối ε:

$$\varepsilon = \overline{x} - \mu \qquad (1.1)$$

và sai số tương đối δ:

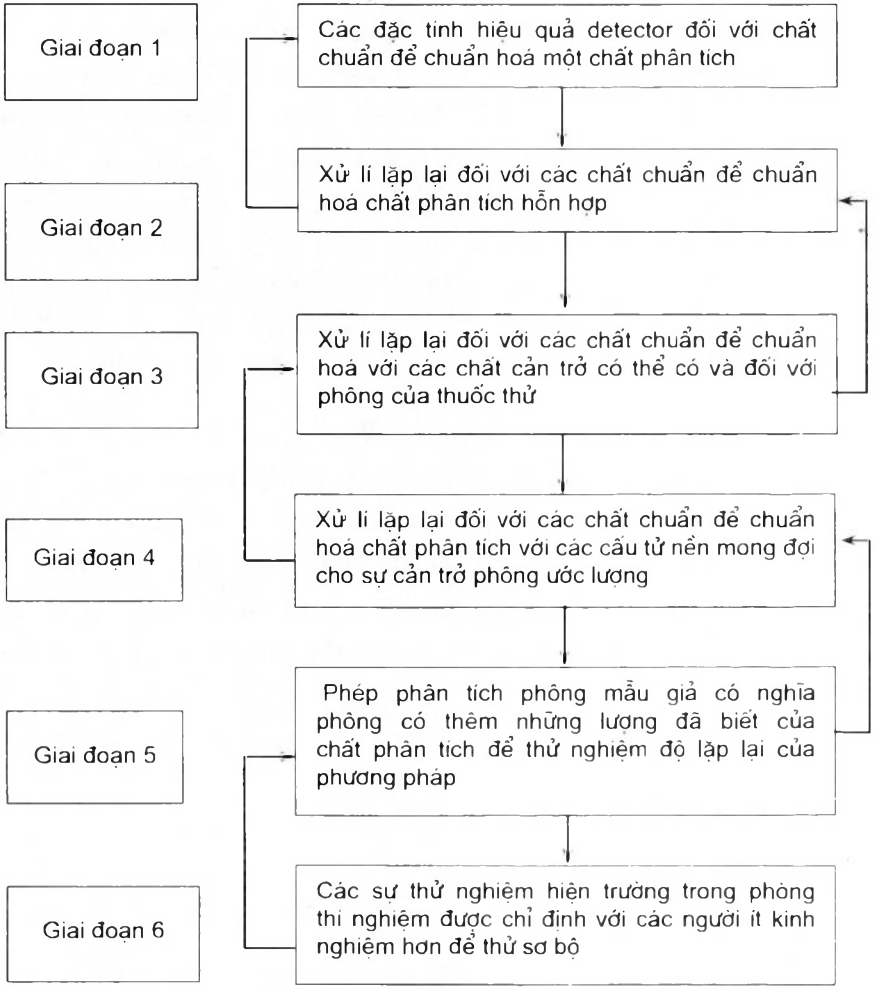
$$\delta = \frac{\varepsilon}{\mu} \approx \frac{\varepsilon}{\overline{x}} \qquad (1.2)$$

Sai số tương đối tính theo %:

https://tieulun.hopto.org

$$\delta\% = \frac{\varepsilon.100\%}{\mu} \approx \frac{\varepsilon.100\%}{\bar{x}} \qquad (1.3)$$

Cũng cần phải đánh giá sai số hệ thống (sai số xác định) và sai số ngẫu nghiên mắc phải của phép phân tích.



Biểu đồ liên tiếp đối với tín hiệu của phương pháp [36]

https://tieulun.hopto.org

3.5. Xử lí số liệu thực nghiệm bằng thống kê toán học

3.5.1. Các khái niệm

Sai số ngẫu nhiên bao giờ cũng có, do các nguyên nhân ngẫu nhiên không biết trước gây ra mà ta chỉ có thể giảm nó đến mức tối thiểu bằng cách làm việc cẩn thận và tăng số lần phân tích. Sau đó kết quả phải xử lí bằng thống kê toán học.

Sai số hệ thống phản ánh độ đúng của phương pháp, cho ta biết mức độ phù hợp (khác nhau) giữa giá trị thực nghiệm trung bình $\bar{x}$ và giá trị thực μ. Trong lúc đó, sai số ngẫu nhiên phản ánh độ phân tán các kết quả phân tích, tức độ lệch giữa các giá trị riêng rẽ và giá trị trung bình (độ lặp lại).

Độ đúng và độ lặp của phép phân tích có thể chia ra 4 trường hợp sau:

– Độ đúng và độ lặp lại đều thấp.

– Độ đúng cao, nhưng độ lặp lại thấp.

– Độ lặp cao, nhưng độ đúng lại thấp.

– Độ đúng và độ lặp đều cao.

Trong trường hợp độ đúng và độ lặp đều cao, ta nói phép phân tích có độ chính xác cao. Như vậy, độ chính xác phản ánh đồng thời cả độ lặp và độ đúng. Không nên quan niệm độ lặp lại chính là độ chính xác của phép đo.

3.5.2. Các đại lượng trung bình

Trong thống kê thường phân ra các đại lượng trung bình sau:

– Trung bình số học:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^{n} \frac{x_i}{n} \qquad (1.4)$$

https://tieulun.hopto.org

– Trung bình bình phương:

$$\bar{x}_{bp} = \sqrt{\frac{x_i^2}{n}} \qquad (1.5)$$

– Trung bình nhân:

$$\bar{x}_{nh} = \sqrt[n]{x_1.x_2...x_n} \qquad (1.6)$$

Hay $$\log \bar{x}_{nh} = \frac{\log x_1 + \log x_2 + ... \log x_n}{n} \qquad (1.7)$$

3.5.3. Các đại lượng đặc trưng cho độ phân tán

Để đặc trưng cho độ phân tán, người ta dùng các đại lượng sau:

– Độ lệch trung bình:

$$d = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \qquad (1.8)$$

– Phương sai lựa chọn (tập hữu hạn n < 10):

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \qquad (1.9)$$

(n – 1) là bậc tự do (thường kí hiệu là k).

Nếu n > 10 thì (1.9) trở thành σ^2 (σ^2 phương sai tập lớn)

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n} \qquad (1.10)$$

S^2, σ^2 dùng để tính sai số ngẫu nhiên.

– Độ lệch chuẩn hay sai số bình phương trung bình là căn bậc hai của σ^2 và S^2:

https://tieulun.hopto.org

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{k}} \quad (1.11)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \mu)^2}{n}} \quad (1.12)$$

Tổng $\sum(x_i - \bar{x})^2$ được tính theo công thức:

$$\sum(x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \quad (1.13)$$

3.5.4. Độ lệch của giá trị trung bình

Phương sai của giá trị trung bình $\bar{x}$ bằng phương sai chia cho số thí nghiệm n:

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{S^2}{n} \quad (1.14)$$

Và độ lệch của giá trị trung bình $\bar{x}$:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (1.15)$$

3.5.5. Các loại phân bố

– Phân bố thực nghiệm là sự biểu diễn tần xuất phân bố các kết quả thực nghiệm.

– Phân bố chuẩn Gauss:

Khi n rất lớn, phân bố chuẩn Gauss có dạng:

$$Y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{0,5\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (1.16)$$

https://tieulun.hopto.org

Nếu biểu diễn y = f(x) thì phân bố Gauss có 2 điểm uốn ở $-\sigma$ và $+\sigma$.

Hàm phân bố có cực đại ở $x = \mu - \sigma$ và $x_2 = \mu + \sigma$

Từ (1.16) ta có: $Y_{max} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$, giá trị này càng lớn khi σ càng nhỏ, tức: độ lặp lại càng cao, nghĩa là số các giá trị thu được gần với giá trị thực μ càng nhiều. Diện tích của hình tạo bởi đường cong phân bố và trục hoành bằng 1 gồm các giá trị x từ $-\infty$ đến $+\infty$.

3.5.6. Biên giới tin cậy

Trong trường hợp sai số ngẫu nhiên tuân theo phân bố chuẩn, thì biên giới tin cậy (khoảng trong đó chứa giá trị thực μ):

$$\mu = \bar{x} \pm 0,67.\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{(xác suất P = 0,50)}$$

$$\mu = \bar{x} \pm 1,96.\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{(xác suất P = 0,95)}$$

$$\mu = \bar{x} \pm 2,58.\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{(xác suất P = 0,99)}$$

Trong thực hành phân tích n thường nhỏ (n = 3 ÷ 5) nên phải dùng phân bố Student t:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S\bar{x}} = \frac{\bar{x} - \mu}{S}\sqrt{n} \qquad (1.17)$$

Giá trị phân bố Student (t) phụ thuộc vào bậc tự do k = (n – 1), xác suất P. Số thí nghiệm n càng nhỏ, xác suất càng lớn thì giá trị t càng lớn (bảng 1.4).

https://tieulun.hopto.org

Bảng 1.4. Giá trị phân bố Student (t) phụ thuộc xác suất P và bậc tự do k = (n – 1)

K	P		
	0,09	0,95	0,99
1	6,31	12,7	63,7
2	2,92	4,3	9,92
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,01	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71
7	1,89	2,36	3,50
8	1,86	2,31	3,36
9	1,83	2,26	3,25
10	1,81	2,23	3,17
15	1,75	2.13	2,95
20	1,73	2,06	2,79

Từ (1.17) ta có:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}} \qquad (1.18)$$

Hay

$$\mu = \bar{x} \pm \varepsilon \qquad (1.19)$$

$\varepsilon = \pm t.s\frac{1}{\sqrt{n}}$ là biên giới tin cậy

Vậy:

$$\bar{x} - \varepsilon < \mu < \bar{x} + \varepsilon \qquad (1.20)$$

https://tieulun.hopto.org

Nếu tính ε theo % ta có:

$$\varepsilon\% = \pm \frac{t.s}{\bar{x}\sqrt{n}}.100\% \qquad (1.21)$$

Và

$$\mu\% = \bar{x} \pm \frac{t.s.100\%}{\bar{x}.\sqrt{n}} \qquad (1.22)$$

3.5.7. Kiểm tra thống kê các dữ kiện thực nghiệm

Kiểm tra giá trị nghi ngờ, mắc sai số thô (khi n < 10).

Trong trường hợp này, người ta dùng chuẩn Đixơn Q:

$$Q = \frac{|x_n - \bar{x}_{n+1}|}{x_{max} - x_{min}} \qquad (1.23)$$

x_n giá trị nghi ngờ; x_{n+1} là giá trị lân cận giá trị x_n;

x_{min}, x_{max} là các giá trị nhỏ nhất, lớn nhất.

Đầu tiên là sắp xếp các giá trị thực nghiệm x_i theo thứ tự từ nhỏ đến lớn, tính Q_{TN} theo (1.23). Sau đó tra bảng với n, xác suất đã biết, tìm Q_{LT}.

Nếu $Q_{TN} < Q_{LT}$, cần giữ lại giá trị x_n.

Nếu $Q_{TN} > Q_{LT}$, cần loại bỏ x_n.

Các giá trị Q được ghi trong bảng 1.5.

Bảng 1.5. Giá trị chuẩn Đixơn phụ thuộc xác suất P và n

n	0,90	0,95	0,99
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

https://tieulun.hopto.org

Để so sánh độ lặp lại của hai dãy thí nghiệm, ta so sánh tỉ số của hai phương sai dùng chuẩn Fisher F:

$$F_{TN} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \qquad (1.24)$$

Trong đó: $S_1^2 > S_2^2$

S_1^2 ứng với $k_1 = (n_1 - 1)$;

S_2^2 ứng với $k_2 = (n_2 - 1)$.

Giá trị phân bố Fisher F phụ thuộc vào xác suất P và các bậc tự do $k_1 = (n_1 - 1)$ và $k_2 = (n_2 - 1)$ tra ở bảng 1.6. Trong bảng 1.6, các giá trị F được cho ở P = 0,95.

Nếu $F_{TN} < F_{LT}$, độ lặp lại của 2 phương pháp là đồng nhất.

Nếu $F_{TN} > F_{LT}$, độ lặp lại của 2 phương pháp không đồng nhất.

Bảng 1.6. Giá trị phân bố Fisher F (P = 0,95) phụ thuộc k_1; k_2

k_2 \ k_1	1	2	3	4	5	6	8	10	12
1	161	200	216	225	230	234	239	242	244
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,29	19,11
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,73	8,74
4	7,71	6,94	6,59	6,39	626	6,16	6,04	5,96	5,91
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,68
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	4,00
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,63	3,57
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,34	3,23

https://tieulun.hopto.org

k_1 / k_2	1	2	3	4	5	6	8	10	12
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,13	3,07
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,23	3,22	3,07	2,97	2,31
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,86	2,79
12	4,75	2,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,76	2,69
15	4,54	3,08	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,55	2,48
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,35	2,28

Tìm sai số hệ thống:

Đầu tiên từ tập thí nghiệm ta tìm $\bar{x}$, tìm S, tìm phân bố t_{TN} theo công thức:

$$t_{TN} = \frac{|\bar{x} - \mu| \cdot \sqrt{n}}{S} \qquad (1.25)$$

Sau đó so sánh t_{TN} với t_{LT} (tra bảng phân bố Student)

(theo P = 0,95 và $k = (n - 1)$)

Nếu $t_{TN} < t_{LT}$ phương pháp không mắc sai số hệ thống.

Nếu $t_{TN} > t_{LT}$ phương pháp mắc sai số hệ thống.

3.5.8. Đánh giá kết quả phân tích theo thống kê

Có 2 trường hợp:

– Chưa biết hệ số biến động hoặc độ lệch chuẩn của phương pháp

Ví dụ 1: % Fe_2O_3 trong mẫu: 2,25; 2,19; 2,11; 2,28; 2,32.

Với P = 0,95 hàm lượng Fe_2O_3 nằm trong giới hạn nào?

Kiểm tra theo chuẩn Q, không bỏ giá trị nào.

https://tieulun.hopto.org

$\overline{x} = 2,25$

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \overline{x})^2}{n-1}} = 0,11$$

$t_{LT(P=0,95,\ n=5)} = 2,78$

$$\varepsilon = \frac{t.s}{\sqrt{n}} = \pm 0,14$$

Kết luận: % Fe_2O_3 nằm trong khoảng: 2,25 ± 014 tức μ nằm trong khoảng 2,11 ÷ 2,39%.

– *Trường hợp biết hệ số biến động hoặc độ lệch chuẩn*

Ví dụ 2: % Mo là 0,33; 0,32; 0,33; 0,34%. Độ biến động của phương pháp là 5%. Xác định % Mo (P = 0,95).

Kiểm tra theo tiêu chuẩn Q: không bỏ giá trị nào.

$$S = \frac{v.x}{100} = 0,02$$

$$\varepsilon = \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}} = \pm 0,02\%$$

$\rightarrow \mu = 0,33 \pm 0,02(\%)$.

3.6. Các phương pháp Toán học, Tin học trong Hoá học Phân tích

Ngày nay, trong Hoá học, nhiều vấn đề trong nghiên cứu về thực nghiệm và lí thuyết đòi hỏi phải toán học hoá Khoa học Hoá học hiện đại. Toán học cần cho Hoá lí thuyết, Hoá lượng tử. Toán học, Tin học cần cho việc kế hoạch hoá mô hình hoá, tối ưu hoá thực nghiệm để tìm ra các điều kiện tối ưu cho thực

https://tieulun.hopto.org

nghiệm. Toán học, Tin học cần cho việc nghiên cứu cơ chế các loại phản ứng, xác định các tham số định lượng của hợp chất nghiên cứu như tính toán hằng số cân bằng, hằng số bền điều kiện, hệ số hấp thụ phân tử mol của các phức. Toán học, Tin học cần để xử lí thống kê số liệu, đánh giá kết quả thực nghiệm thu được, đánh giá sai số mắc phải v.v...

Ngày nay, thực tế Toán học, Tin học đã được ứng dụng trong nhiều ngành của Hoá học, làm cho Khoa học Hoá học đạt hiệu quả cao trong nghiên cứu xác định hàm lượng (đặc biệt hàm lượng vết, siêu vết), trong xác định cấu trúc phân tử, nhận biết, tách, phân chia làm giàu các chất.

Có thể nói: Thiếu Toán học, Tin học thì Khoa học Hoá học không thể phát huy được hiệu quả cao nhất trong các lĩnh vực nghiên cứu, khai thác, ứng dụng, điều chế v.v...

3.7. Mục đích phân tích, các chỉ tiêu phân tích

3.7.1. Mục đích phân tích

Mục đích các phương pháp phân tích nhằm xác định định tính, xác định bán định lượng (hàm lượng gần đúng) hay xác định định lượng, xác định cấu trúc hợp chất nghiên cứu.

Tùy thuộc mục đích đặt ra, người thực hiện phân tích thường phải tiến hành một hay tất cả các phép xác định trên.

– *Phân tích định tính*: Dựa trên những tính chất đặc trưng của chất, hợp chất nghiên cứu, dựa trên kết quả thực nghiệm người phân tích có thể nhận biết được chất, hợp chất nghiên cứu.

– *Phân tích định lượng*: Sau khi biết chất, hợp chất qua phân tích định tính, người phân tích phải tiến hành xác định bán định lượng hay định lượng nhờ một phương pháp phân tích đã chọn.

https://tieulun.hopto.org

Xác định định lượng là xác định nồng độ hay hàm lượng một cấu tử đó, hay tất cả các cấu tử chứa trong mẫu nghiên cứu.

– *Xác định cấu trúc chất, hợp chất*: Cũng có khi người phân tích cần phải xác định cấu trúc chất, hợp chất nghiên cứu. Đây là một nhiệm vụ khá phức tạp, người phân tích phải dựa trên kết quả nhận được trên các phương pháp khác nhau, ví dụ các phương pháp đo phổ UV–VIS, phổ IR, phổ NMR, phổ MS, tập hợp số liệu, phân tích số liệu, tổ hợp các số liệu mới đưa ra công thức giả định đúng đắn.

Trong thực tế, để tiến hành phân tích một đối tượng cụ thể, người phân tích thường phải trải qua các giai đoạn cơ bản sau:

– Chọn phương pháp phân tích thích hợp cho đối tượng phân tích, xác định các nhiệm vụ cần tập trung giải quyết.

– Chọn mẫu đại diện, mẫu phản ánh đúng thành phần của đối tượng phân tích.

– Đối với các mẫu phức tạp, cần tiến hành tách, phân chia các cấu tử cản trở phép phân tích đã chọn.

– Định lượng chất cần phân tích.

– Tính kết quả phân tích, đánh giá sai số, độ tin cậy của phép phân tích.

Tùy thuộc bản chất phương pháp phân tích, người ta chia các phương pháp xác định thành 3 nhóm:

– *Nhóm các phương pháp phân tích hoá học*. Trong nhóm này, người ta thường sử dụng các phản ứng phân tích. Các phản ứng phân tích thường dùng là: phản ứng axit – bazơ, phản ứng oxi hoá – khử, phản ứng tạo phức, phản ứng tạo thành hợp chất ít tan.

– *Nhóm các phương pháp phân tích lí – hoá*. Thuộc nhóm này có: các phương pháp phân tích đo quang vùng UV–VIS,

https://tieulun.hopto.org

vùng hồng ngoại; các phương pháp phân tích điện hoá và nhóm các phương pháp tách, phân chia và làm giàu.

– *Nhóm các phương pháp phân tích vật lí*. Nhóm này thường dùng các phương pháp phân tích quang phổ ứng dụng trong Hoá học. Nhóm phương pháp này có nhiều ưu điểm như: thời gian phân tích nhanh, thao tác che, tách cấu tử cản trở thường ít cần thiết hơn, độ nhạy, độ chọn lọc, độ đúng, độ chính xác tăng nhiều so với các phương pháp phân tích hoá học.

Các phương pháp phân tích lí – hoá, vật lí thường được mang tên gọi chung là các phương pháp phân tích công cụ.

3.7.2. Các chỉ tiêu phân tích

Một phép phân tích được chọn thích hợp cho đối tượng phân tích là phép phân tích thỏa mãn các chỉ tiêu phân tích sau:

– *Độ đúng tốt:* Giá trị thực của cấu tử cần xác định trong đối tượng phân tích là μ. Giá trị thực nghiệm thu được là $\bar{x}$. Độ đúng phản ánh mức độ phù hợp giữa giá trị thực nghiệm $\bar{x}$ và giá trị thực μ. Phép phân tích cần có độ đúng tốt là phép phân tích có $\mu \rightarrow \bar{x}$ (trong trường hợp lí tưởng $\mu = \bar{x}$).

– *Độ lặp*: Khi phân tích ta thường tiến hành các thí nghiệm song song độc lập nhau $x_1, x_2, ..., x_n$. Giá trị trung bình của phép đo là $\bar{x}$. Khi các giá trị thực nghiệm riêng rẽ (x_i) phân tán gần xung quanh giá trị $\bar{x}$, ta nói: phép đo có độ lặp lại tốt; ngược lại, nếu các giá trị riêng rẽ (x_i) phân tán xa xung quanh giá trị $\bar{x}$, ta nói: phép đo có độ lặp lại kém.

– *Độ chọn lọc*: Khi phân tích các đối tượng phân tích phức tạp (chứa nhiều cấu tử) thì thường có sự cản trở từ các nguyên tố đi kèm và ảnh hưởng của phông nói chung. Một phép phân tích mà các nguyên tố đi kèm và ảnh hưởng cản trở của phông lên tín hiệu đo của cấu tử cần xác định nhỏ thì ta nói: phép phân tích này có độ chọn lọc cao.

https://tieulun.hopto.org

Ví dụ: Khi xác định Ni^{2+} bằng thuốc thử hữu cơ đimetylglyocxim (H_2D_m), ngoài Ni^{2+} chỉ có Fe^{2+}, Pd^{2+} phản ứng với H_2D_m. Như vậy, đimetylglyocxim là một thuốc thử có độ chọn lọc cao đối với Ni^{2+}.

– Độ nhạy (độ phát hiện):

Một phép phân tích tốt cần có độ nhạy cao, tức có độ phát hiện thấp. Độ phát hiện là hàm lượng (hay nồng độ) tối thiểu của chất còn có thể phát hiện được bằng phương pháp phân tích đã sử dụng.

Các phương pháp phân tích công cụ thường cho độ nhạy cao và độ phát hiện rất thấp (cỡ ppm, ppb), cho phép xác định với độ chính xác cao hàm lượng vết và siêu vết.

Ví dụ: Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) dùng ngọn lửa cho phép xác định hàm lượng đến cỡ ppm, nếu dùng lò grafit cho phép xác định hàm lượng đến cỡ ppb.

– Độ chính xác

Độ chính xác là một chỉ tiêu rất quan trọng của phép phân tích. Một phép phân tích vừa có độ lặp và độ đúng tốt là phép phân tích có độ chính xác cao. Không nên cho rằng một phép phân tích có độ lặp tốt là phép phân tích có độ chính xác cao, vì độ lặp lại chỉ là một tiêu chuẩn trong hai tiêu chuẩn để đánh giá độ chính xác.

Theo [29] thì khả năng giảm độ phát hiện của các phương pháp phân tích như sau (mức độ phát hiện, giới hạn phát hiện tính bằng gam):

+ Phương pháp phân tích khối lượng: 10^{-9} gam (dùng cân vi phân tích)

+ Phương pháp phân tích thể tích: 10^{-10} gam

+ Phương pháp phân tích trắc quang: 10^{-11} gam (10^{-9} gam đạt được dễ dàng)

https://tieulun.hopto.org

+ Phương pháp phân tích huỳnh quang: 10^{-11} gam (10^{-10} gam đạt được dễ dàng)

+ Phương pháp phân tích động học: 10^{-13} gam (10^{-11} gam đạt được dễ dàng)

+ Phương pháp chuẩn độ Ampe: 10^{-12} gam (10^{-11} gam đạt được dễ dàng)

+ Phương pháp đo phổ phát xạ nguyên tử: 10^{-11} gam (10^{-10} gam đạt được dễ dàng)

+ Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử và huỳnh quang nguyên tử dùng ngọn lửa: 10^{-12} gam (10^{-10} gam đạt được dễ dàng)

+ Phương pháp đo phổ nguyên tử và huỳnh quang nguyên tử không dùng ngọn lửa: 10^{-14} gam (5.10^{-14} gam đạt được dễ dàng)

+ Phương pháp phân tích sắc kí dùng phức chelat: $5,10^{-14}$ gam (10^{-11} gam đạt được dễ dàng)

+ Phương pháp đo phổ huỳnh quang Rơnghen: 10^{-9} gam

+ Phương pháp đồng vị phóng xạ (nguyên tử đánh dấu): 10^{-16} gam (10^{-15} gam đạt được dễ dàng)

+ Phương pháp kích hoạt phóng xạ: 10^{-14} gam (10^{-13} gam đạt được dễ dàng)

+ Phương pháp đo phổ khối lượng: 10^{-15} gam (10^{-12} gam đạt được dễ dàng).

Trong ngành Phân tích hiện đại, các phương pháp phân tích vật lí được sử dụng ngày càng nhiều. Theo [29]:

Năm	1965	1968	1970	1975
% phép phân tích hoá học	95	85	77	50
% phép phân tích vật lí	05	15	23	50

https://tieulun.hopto.org

Ta thấy: Chỉ trong vòng 10 năm mà phương pháp phân tích vật lí từ 5% đã đạt mức 50% (bằng phân tích hoá học).

Điều này cũng nói lên những ưu việt của các phương pháp phân tích vật lí ứng dụng trong hoá học.

Trong các phép phân tích hiện đại, nhu cầu giảm độ phát hiện đạt được trong thực tế và đòi hỏi (nhu cầu) của khoa học, kĩ thuật luôn thấp hơn từ 10 đến 100 lần.

Theo số liệu của Viện sĩ Yu. A. Zolotov [29]:

Năm	1940	1968	1970	1975
Giới hạn phát hiện đạt được (%)	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}
Giới hạn yêu cầu (%)	10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}

Sai số phân tích các hàm lượng lớn, theo [29] cũng giảm rất nhanh:

Năm	1900	1920	1940	1960	1976
Sai số tương đối tính bằng (%) khối lượng	0,125	0,090	0,025	0,010	0,0012

Như vậy, trong vòng 76 năm, sai số tương đối của phép phân tích giảm gần 100 lần.

Ngoài những chỉ tiêu trên, thời gian phân tích trong các phép phân tích hiện đại cũng giảm nhanh. Theo [29] thì thời gian cần thiết cho một phép phân tích quang phổ xác định thép như sau:

Năm	1930	1945	1960	1975
Thời gian phân tích (tính bằng phút)	30	20 – 30	10	2 – 7

https://tieulun.hopto.org

Theo [29] thì việc tăng nhanh một phút cho một phép phân tích xác định thép đã mang lợi nhuận cho một hãng sản xuất thép ở Italia là 750.000 đô la. Ta có thể thấy lợi nhuận khổng lồ thu được của tất cả các hãng sản xuất thép trong vòng 30 phút. Rõ ràng, "thời gian là vàng, là bạc".

Xu hướng tăng nhanh các phép phân tích các hợp chất hữu cơ (so với hợp chất vô cơ) theo [29]:

Năm	1946	1950	1960	1968
Đối tượng phân tích vô cơ (%)	94	87	80	65
Đối tượng phân tích hữu cơ (%)	06	13	20	35

Các phép phân tích mới ra đời là: phép phân tích từ xa, phép phân tích phá một lượng mẫu vô cùng nhỏ, phép phân tích điểm (thực hiện trên một diện tích vô cùng nhỏ).

Trong ngành Phân tích hiện đại thường dùng nhiều biện pháp để nâng cao độ chọn lọc của phương pháp phân tích. Điều này có ý nghĩa rất quan trọng vì phần lớn các đối tượng phân tích là đối tượng phức tạp chứa các nguyên tố cấu tử đi kèm, ảnh hưởng của nền, phông.

Cũng vì lí do các mẫu phân tích là phức tạp nên xu hướng sử dụng các phương pháp tổ hợp giữa quá trình tách, phân chia, làm giàu với các phương pháp xác định hàm lượng chất ngày càng tăng.

Ví dụ, phương pháp FIA (Flow Injection Analyse = phương pháp tiêm mẫu vào dòng chảy), các phương pháp chiết – trắc quang (cực phổ, huỳnh quang, hấp thụ nguyên tử, huỳnh quang nguyên tử, phát xạ nguyên tử) v.v... Các phương pháp kết hợp giữa sắc kí khí (Gc = Chromatography), sắc kí lỏng (Lc = Liquid

https://tieulun.hopto.org

Chromatography) với các phép đo phổ IR, Raman, MS có biến đổi Fourier:

Gc (Lc) – FT/IR

Gc (Lc) – FT/Raman

Gc (Lc) – FT/MS

Tương tự, có sự kết hợp của các phương pháp sắc kí khác với các phương pháp xác định hàm lượng.

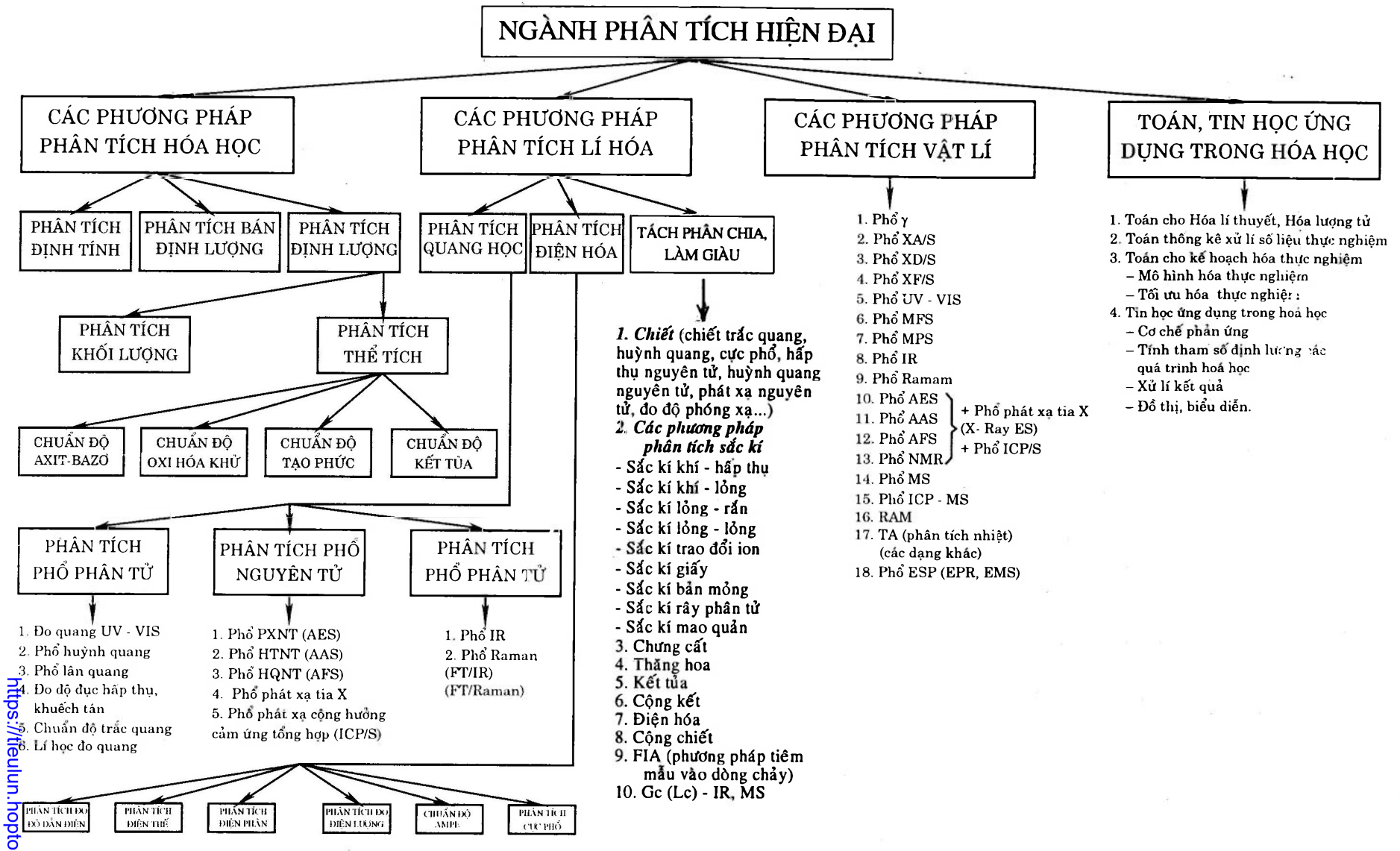
Phương pháp phổ phát xạ cảm ứng plasma – MS cho ta xác định chọn lọc, độ phát hiện rất thấp cỡ ppb hoặc nhỏ hơn (ICP – MS: Inductively Coupted Plasma – Mass Spectroscopy).

3.8. Phân loại các phương pháp phân tích dùng trong Hoá học Phân tích hiện đại

Trong ngành Phân tích hiện đại, để đạt hiệu quả phân tích cao, người ta thường dùng cả phân tích hoá học, phân tích lí – hoá, phân tích vật lí, toán, tin học ứng dụng trong phân tích. Sơ đồ 1.1 cho biết hệ thống các phương pháp dùng trong ngành Phân tích hiện đại (bảng phụ lục đi kèm giáo trình này).

https://tieulun.hopto.org

Sơ đồ 1.1. **Hệ thống các phương pháp dùng trong ngành phân tích hiện đại**



https://tieulun.hopto.org

Chương 2

ĐẠI CƯƠNG VỀ PHỔ VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ

1. Bức xạ điện từ

Trong quang phổ học, bức xạ điện từ từ tia γ đến sóng vô tuyến đều có cùng bản chất, đều được gọi là bức xạ điện từ, đều có bản chất sóng và hạt. Một bức xạ điện từ phân cực phẳng được đặc trưng bằng véc tơ điện trường và véc tơ từ trường vuông góc với nhau. Một bức xạ điện từ được đặc trưng bằng bước sóng λ, tần số dao động ν. Chính thành phần véc tơ điện trường của bức xạ điện từ tương tác với các nguyên tử hay phân tử gây nên các hiệu ứng quang phổ, cũng như một số hiệu ứng thứ cấp khác với nguyên tử hay phân tử.

Theo quan điểm hạt, bức xạ điện từ là những phần nhỏ năng lượng (photon) lan truyền theo phương z với vận tốc ánh sáng. Các dạng bức xạ điện từ khác nhau sẽ có các năng lượng khác nhau.

1.1. Hệ thức Planck

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = h.c\bar{\nu} \qquad (2.1)$$

Ở đây:

E là năng lượng của bức xạ điện từ;

h là hằng số Planck;

$h = 6{,}627.10^{-27}$ec. s/phân tử = $6{,}627.10^{-34}$ J.s/phân tử;

c là vận tốc ánh sáng = 3.10^{10} $cm.s^{-1}$;

https://tieulun.hopto.org

V là tần số dao động của bức xạ điện từ;

$\bar{\nu}$ là số sóng $(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda}$.

Để có thể gây ra hiệu ứng quang phổ, năng lượng của bức xạ điện từ phải phù hợp với hiệu số của mức năng lượng ΔE tương ứng với các trạng thái năng lượng của nguyên tử hay phân tử. Nghĩa là bước sóng λ của bức xạ điện từ phải phù hợp với hệ thức:

$$\Delta E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h\nu \qquad (2.2)$$

Hay

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \qquad (2.2)$$

Phương trình Planck thống nhất bản chất sóng và bản chất vi hạt của bức xạ điện từ.

1.2. Các vùng phổ (từ tia γ đến vùng sóng vô tuyến)

Mỗi miền bức xạ điện từ ứng với năng lượng bức xạ điện từ xác định ta có các phương pháp quang phổ tương ứng. Trong bảng 2.1 đưa ra sự phân loại các vùng bức xạ điện từ và các phương pháp quang phổ tương ứng.

Bảng 2.1. Phân loại các vùng bức xạ điện từ và các phương pháp phân tích quang phổ

Số TT	Vùng bức xạ điện từ	Phương pháp phân tích phổ	λ, cm	E, eV
1	Tia γ	Phổ γ	$10^{-11} - 10^{-8}$	~ 10^{7}
2	Tia Rơnghen	Phổ hấp thụ tia X Phổ nhiễu xạ tia X	$10^{-8} - 10^{-6}$	~ 10^{5}

https://tieulun.hopto.org

Số TT	Vùng bức xạ điện từ	Phương pháp phân tích phổ	λ, cm	E, eV
3	Tia tử ngoại và khả kiến	Phổ hấp thụ electron vùng UV–VIS	$10^{-6} - 10^{-4}$	~ 10
4	Tia hồng ngoại	Phổ hồng ngoại (IR)	$10^{-4} - 10^{-2}$	~ 10^{-2}
5	Tia vi sóng	Phổ IR vi sóng	$\sim 10^{-1} - 10$	~ 10^{-3}
6	Sóng vô tuyến	Phổ NMR, ESR	>100	< 10^{-6}

2. Các phương pháp quang phổ (Spectroscopy methods)

Từ bảng 2.1 ta thấy: mỗi vùng bức xạ điện từ có bước sóng λ và năng lượng khác nhau. Khi hấp thụ năng lượng này sẽ xảy ra các quá trình tương tác của nguyên tử hay phân tử chất nghiên cứu với nguồn bức xạ điện từ, là cơ sở cho các phương pháp phân tích quang phổ khác nhau.

2.1. Phổ γ

Tia γ có năng lượng rất lớn, năng lượng này có thể làm phân hủy nguyên tử hay phân tử, tức phá hủy các mối liên kết hình thành nguyên tử hay phân tử (Theo hệ thức Planck, λ càng nhỏ thì E càng lớn (E_γ = 107eV)).

2.2. Phương pháp đo phổ tia Ronghen (tia X)

Phụ thuộc vào cách đo tính chất nào của tia X sẽ có các phương pháp phân tích phổ tia X tương ứng.

Cụ thể là: Nếu đo sự hấp thụ tia X, ta có phép đo phổ hấp thụ tia X (X – Absorption Spectroscopy = X – Ray AS). Nếu đo tính chất nhiễu xạ tia X, ta có phép đo phổ nhiễu xạ tia X (X – Ray – Diffraction Spectroscopy = X – Ray – DS). Nếu ta đo tính chất phát huỳnh quang của tia X, ta có phép đo phổ huỳnh quang tia

https://tieulun.hopto.org

X (X – Ray – Fluorescence Spectroscopy = X – Ray – FS). Các phương pháp đo phổ tia X là các phương pháp có hiệu quả cao để xác định hàm lượng và cấu trúc phân tử.

2.3. Phổ hấp thụ electron vùng phổ UV–VIS

2.3.1. Phép đo phổ phân tử

Phép đo quang vùng UV–VIS (Ultra Violet Visible) có thể phân ra 2 nhóm lớn. Nhóm 1 là các phương pháp đo quang phân tử vùng UV–VIS. Nhóm này dựa trên sự hấp thụ chọn lọc bức xạ điện từ vùng UV–VIS bởi các phân tử hay ion chất nghiên cứu. ***Nhóm 1 gồm các phương pháp phân tích sau:***

– *Phổ hấp thụ electron vùng UV–VIS:* Phép phân tích này được giới hạn ở vùng bước sóng λ 200 – 800nm. Phần lớn các hợp chất "có màu" mà mắt ta quan sát được đều nằm trong vùng phổ này.

– *Phép đo phổ huỳnh quang và lân quang phân tử:* Các phương pháp đo phổ huỳnh quang và lân quang phân tử mặc dù không được phổ biến như phép đo phổ hấp thụ electron vùng UV–VIS, song có những ưu điểm đáng kể như: độ nhạy, độ chọn lọc cao, khoảng nồng độ tuyến tính khá rộng, cho phép xác định hàm lượng vết khá nhạy, chọn lọc và chính xác.

– *Phương pháp đo độ đục hấp thụ và đo độ đục khuếch tán:*

Cơ sở của các phương pháp đo độ đục hấp thụ và đo độ đục khuếch tán dựa trên hiện tượng hấp thụ hay tán xạ ánh sáng bởi các phần tử rắn (hay keo) trong dung dịch huyền phù.

Phương pháp khuếch đục dựa trên sự khuếch tán (tán xạ) bởi các phân tử rắn (hay keo) trong dung dịch dạng huyền phù.

Relay đã đưa ra phương trình biểu diễn cường độ dòng sáng khuếch tán I_r:

https://tieulun.hopto.org

$$I_r = I_0 \left[\frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \cdot \frac{NV_2}{\lambda^4 . r^2} (1 - \cos^2 \beta) \right] \qquad (2.4)$$

trong đó: n_1, n là chiết suất của phần tử keo và môi trường;

N là tổng số các phân tử keo;

V là thể tích của phần tử keo hình cầu;

λ là bước sóng của ánh sáng tới;

r là khoảng cách từ dung dịch đến người quan sát;

β là góc tạo bởi giữa tia tới và tia khuếch tán.

Thường thì trong các điều kiện thí nghiệm, các đại lượng n_1, n, r, β trong phương trình (2.4) không đổi, do đó:

$$I_r = I_0 . K \frac{NV^2}{\lambda^4} \qquad (2.5)$$

Trong đó K là hệ số tỉ lệ.

Từ (2.5) I_r tỉ lệ thuận với N, tức tỉ lệ thuận với nồng độ dung dịch huyền phù. Mặt khác, vì I_r tỉ lệ thuận với $\frac{1}{\lambda^4}$ nên I_r tăng nhanh khi giảm bước sóng λ của ánh sáng tới (dòng khuếch tán có bước sóng ngắn).

Do I_r phụ thuộc vào khá nhiều yếu tố như nồng độ dung dịch huyền phù, thể tích hạt keo, bước sóng, chiết suất hạt keo, môi trường, góc quan sát β, nên ta khó tạo ra được các điều kiện như nhau trong các thí nghiệm để đo giá trị I_r được ổn định tức phương pháp có độ lặp lại không cao. Phương pháp đo độ đục khuếch tán chỉ dùng khi ion nghiên cứu tạo được dung dịch huyền phù bền và chỉ dùng khi ion này không xác định được bằng các phương pháp khác.

Phương pháp đo độ đục hấp thụ dựa trên sự hấp thụ ánh sáng bởi các hạt rắn (hạt keo) trong dung dịch huyền phù.

https://tieulun.hopto.org

Phương trình hấp thụ ánh sáng trong trường hợp này có dạng:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = K \cdot \frac{cld^3}{d^4 + \alpha\lambda^4} \qquad (2.6)$$

Trong đó: I_r là cường độ dòng sáng rọi vào dung dịch keo;

I_t là cường độ ánh sáng đã đi qua dung dịch keo;

c là nồng độ dung dịch keo;

l là bề dày lớp dung dịch hấp thụ;

d là đường kính trung bình các hạt keo;

K, α là những hằng số phụ thuộc vào bản chất hạt keo và phương pháp đo;

λ là bước sóng của ánh sáng tới.

Trong điều kiện thí nghiệm, λ, K, α, d không đổi, ta có:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = Klc \qquad (2.7)$$

Phương trình (2.7) có dạng phương trình biểu diễn định luật hấp thụ ánh sáng bởi dung dịch đồng nhất Bouguer–Lambert–Beer:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon lc \qquad (2.8)$$

trong đó: ε là hệ số hấp thụ mol phân tử.

Còn ε trong (2.8) là hệ số hấp đục mol phân tử.

Trong cả 2 phương pháp hấp đục và khuếch đục, muốn thu được kết quả đúng, có độ lặp lại tốt thì cần chú ý các yếu tố ảnh hưởng đến kích thước và tính chất quang học của các hạt keo như:

+ Nồng độ của ion và thuốc thử.

+ Tỉ số nồng độ của các dung dịch khi trộn với nhau.

https://tieulun.hopto.org

+ Thứ tự và tốc độ khuấy trộn dung dịch.

+ Thời gian thu được độ đục cực đại.

+ Độ ổn định của huyền phù.

+ Sự có mặt các chất điện giải lạ.

+ Nhiệt độ.

+ Sự có mặt các chất bảo vệ keo (như gelatin, gôm arabic, rượu poliphenol, hồ tinh bột ...).

Để thu được kết quả đúng và có độ lặp tốt cần giữ nguyên các yếu tố này và tiêu chuẩn hoá tốt các điều kiện tạo huyền phù. Đó là những khó khăn thực sự để ổn định huyền phù. Do vậy 2 phương pháp này có độ đúng, độ chính xác, độ lặp không cao. Chỉ dùng 2 phương pháp này khi không có các phương pháp khác để xác định các ion.

Nhóm 2 là nhóm đo quang đặc biệt. Nhóm này gồm:

– Phương pháp động học đo quang

+ Phương pháp trắc quang – động học xúc tác: Trong phương pháp này, việc xác định tốc độ phản ứng được tiến hành theo phương pháp tgα. Độ hấp thụ của các dung dịch được xác định qua chiều cao pic quét 300nm/phút và độ dốc của đường A = f(t) được ghi tự động theo chế độ ghi "Kinetic mode". Các phép đo được thực hiện trên máy trắc quang, nhiệt độ được giữ ổn định bằng máy điều nhiệt.

+ Phương pháp phân tích động học xúc tác sử dụng kĩ thuật FIA:

Hệ FIA được thiết kế gồm 2 kênh, tốc độ bơm các chất phản ứng, chiều dài vòng phản ứng và các thông số hệ đo là các yếu tố liên quan đến độ cao, tính ổn định của pic thu được. Mẫu được đưa vào dòng chất mang qua van bơm mẫu, sản phẩm phản ứng được chuyển đến cuvet dòng chảy, tín hiệu được nhận ra và đo tại detector.

https://tieulun.hopto.org

Đo chất cần xác định đóng vai trò xúc tác cho phản ứng nên phương pháp động học đo quang cho phép xác định hàm lượng vết cỡ $10^{-7} - 10^{-8}$ M.

+ Phương pháp xúc tác hoá phát quang: cho phép xác định được lượng nhỏ các nguyên tố, các hợp chất vô cơ và hữu cơ dựa trên các hướng sau [32]:

Định lượng những chất mà chất đó là xúc tác của hệ phản ứng hoá phát quang, (như Cu, Co, Pd...).

Định lượng những chất nằm dưới dạng hợp chất kích hoạt có tác dụng xúc tác cho hệ các phản ứng phát quang (như hemoglobin, phức của sắt, mangan với trietylenamin, muối siphơ...).

Định lượng trực tiếp được những cấu tử tham gia vào phản ứng hoá phát quang như các chất oxi hoá (H_2O_2, HXO).

Định lượng những chất dựa theo hiệu ứng tắt bức xạ (như ziriconi, vanadi, thori, xeri...).

Độ nhạy của phép phân tích có thể đạt tới $10^{-7} - 10^{-11}$ gam chất cần xác định trong 1 mol dung dịch. Phương pháp được tiến hàng khá đơn giản.

– *Phương pháp chuẩn độ trắc quang [4; 7; 32]*

Phương pháp chuẩn độ trắc quang là một dạng khác của phương pháp chuẩn độ thể tích. Trong phương pháp này, tín hiệu cần đo là mật độ quang; sự phụ thuộc mật độ quang vào thể tích của dung dịch tiêu chuẩn: $A = f(C_{TC})$.

Phức màu phải bền và tạo ra nhanh, định lượng ứng đúng hệ số tỉ lượng của phản ứng tạo hợp chất màu.

Phương pháp chuẩn độ trắc quang được sử dụng trong các trường hợp sau:

+ Sản phẩm phản ứng chuẩn độ có màu.

https://tieulun.hopto.org

+ Màu của chỉ thị không biến đổi đột ngột mà thay đổi chậm.

+ Chuẩn độ dung dịch có màu.

+ Chuẩn độ chất hấp thụ ánh sáng thuộc miền tử ngoại, khả kiến hay hồng ngoại gần.

+ Chuẩn độ dung dịch rất loãng.

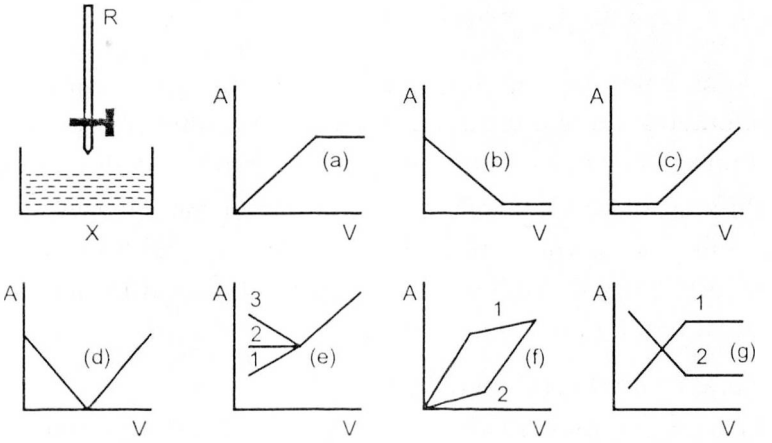
Phương pháp chuẩn độ trắc quang có ưu điểm là có thể tiến hành tự động, có thể dùng chỉ thị có màu hay không màu.

Hình 2.1 vẽ các dạng khác nhau của phép chuẩn độ trắc quang.

Phản ứng chuẩn độ trắc quang:

$$X + R \rightarrow Z$$

(Chất cần xác định) (Thuốc thử) (Sản phẩm phản ứng)



Hình 2.1. **Các dạng đường cong chuẩn độ trắc quang**

(a) X, R không hấp thụ, Z hấp thụ ánh sáng.

(b) X hấp thụ, R và Z không hấp thụ ánh sáng.

https://tieulun.hopto.org

(c) X, Z không hấp thụ, R hấp thụ ánh sáng.

(d) Z không hấp thụ, X, R hấp thụ ánh sáng.

($\alpha_1 = \alpha_2$; $\alpha_1 > \alpha_2$; $\alpha_1 < \alpha_2$).

(e) X, R, Z đều hấp thụ ánh sáng.

(1) X hấp thụ ánh sáng yếu hơn Z.

(2) X, Z hấp thụ ánh sáng như nhau, R hấp thụ mạnh hơn hoặc yếu hơn.

(3) X hấp thụ mạnh hơn Z.

(f) Z, R hấp thụ, X không hấp thụ.

(1) Z hấp thụ mạnh hơn R.

(2) R hấp thụ mạnh hơn Z.

(g) X, Z hấp thụ, R không hấp thụ.

(1) Z hấp thụ mạnh hơn X.

(2) X hấp thụ mạnh hơn Z.

Do các máy trắc quang, phổ trắc quang được trang bị khá phổ biến cho các phòng thí nghiệm, nên phương pháp chuẩn độ trắc quang được dùng khá tiện lợi (dùng cùng máy đo quang).

Phương pháp chuẩn độ trắc quang còn mở rộng vùng bước sóng rộng hơn so với chuẩn độ bằng mắt (chỉ giới hạn $\Delta\lambda = 400 \div 800$nm). Tăng độ tin cậy của phép đo, tránh được sai số chủ quan của người phân tích v.v...

2.3.2. Phép đo phổ nguyên tử

Trong vùng phổ UV–VIS ta có thể tiến hành 3 phương pháp phân tích nguyên tử:

– Phép đo phổ phát xạ nguyên tử (AES = Atomic Emission Spectroscopy) (vùng bước sóng $\Delta\lambda = 400 \div 800$nm);

– Phép đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS = Atomic Absorption Spectroscopy) (vùng bước sóng $\Delta\lambda = 200 \div 300$nm);

https://tieulun.hopto.org

Trong vùng $\Delta\lambda$ = 300 ÷ 400nm có thể dùng cả 2 phương pháp AES và AAS.

– Phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử (AFS = Atomic Fluorescence Spectroscopy).

Ba phương pháp AES, AAS, AFS có thể dùng ngọn lửa hay trang bị cả 2 cách nguyên tử hoá mẫu:

+ Nguyên tử hoá mẫu dùng ngọn lửa (dùng các ngọn lửa N_2O – C_2H_2; Không khí – C_2H_2; Không khí – H_2; Agon – H_2);

+ Nguyên tử hoá dùng lò grafit.

Máy được trang bị độ đo cho thủy ngân, trang bị bộ đo để phân tích các nguyên tố tạo hợp chất MeH_3 (như As, Sb, Se, Sn, Bi, Hg).

Từ việc đưa mẫu phân tích, chọn các điều kiện tối ưu của phép đo, đặt các chế độ đo, điều chỉnh nhiệt độ lò, chiều cao ngọn lửa, làm sạch điện cực, điều chỉnh tốc độ truyền khí oxi hoá và khí nhiên liệu đều được chương trình hoá, tự động hoá qua máy vi tính. Hiện đã có phổ kế AAS – 6800.

2.4. Phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại nằm trong khoảng bước sóng λ từ 50μm đến 1mm, số sóng từ 200 đến 10^{-1}cm. Phổ hồng ngoại xét đến dao động quay của nguyên tử, phân tử, dao động của phân tử.

Trong cơ sở lí thuyết của phương pháp, đối với phổ quay của phân tử, người ta thường xét theo mô hình quay tử cứng (Rotato: vững chắc) (thuyết Cơ học cổ điển), thuyết Cơ học Lượng tử áp dụng cho quay tử cứng và thuyết Cơ học Lượng tử áp dụng cho phân tử thực (không phải là quay tử cứng). Đối với phổ dao động của phân tử, đầu tiên người ta xét dao động của phân tử theo mô hình dao động tử điều hoà, sau đó xét dao động phân tử theo Cơ học Lượng tử áp dụng cho dao động điều hoà,

https://tieulun.hopto.org

cuối cùng áp dụng Cơ học Lượng tử cho dao động của phân tử thực (không phải là dao động điều hoà).

Trong các mô hình của Cơ học cổ điển, người ta thường giả thiết khoảng cách giữa các nguyên tử là cố định khi thực hiện dao động quay và dao động của phân tử.

Trong các mô hình của Cơ học Lượng tử, người ta có tính đến sự thay đổi khoảng cách giữa các nguyên tử khi quay và dao động của phân tử, tính đến năng lượng phân li của phân tử. Chỉ trên cơ sở có tính đến các yếu tố này thì phương trình năng lượng dao động – quay của phân tử mới phù hợp với bức tranh quay và dao động của phân tử thực.

Phổ hồng ngoại là một công cụ có hiệu quả cao để nghiên cứu cấu trúc của phân tử, nhận biết chất, xác định định tính và định lượng các chất, xác định hỗn hợp các chất. Chi tiết của loại phổ này sẽ được xét kĩ trong chương phổ hồng ngoại (Chương 5).

2.5. Phổ Raman

Trong hiện tượng tán xạ, ngoài tán xạ Rayleigh còn có loại tán xạ làm cho tần số ánh sáng bị thay đổi một cách xác định. Tán xạ này có cường độ yếu hơn cường độ của tán xạ Rayleigh nhiều.

Semekal tiên đoán lí thuyết vào năm 1923, Mandelstam và Raman đồng thời quan sát được loại phổ này vào năm 1928. Hiện tượng này gọi là *hiện tượng tán xạ tổ hợp* hay *khuếch tán tổ hợp phổ Raman*. Do phát minh này mà nhà bác học Ấn Độ Raman đã được nhận giải thưởng khoa học Nôben. Nguồn bức xạ điện từ trong phương pháp này là nguồn laser đơn sắc và có cường độ mạnh.

Nguyên tắc lựa chọn phổ hồng ngoại và phổ Raman là khác nhau. Chỉ có phân tử có đối xứng thấp, có khả năng thay đổi được momen lưỡng cực μ khi chiếu nguồn bức xạ điện từ (laser)

https://tieulun.hopto.org

qua thì mới xuất hiện trong phổ hồng ngoại. Trong khi đó, chỉ có phân tử nào có tính đối xứng cao, có khả năng thay đổi độ phân cực α khi chiếu nguồn bức xạ điện từ (laser) qua thì mới xuất hiện trong phổ Raman.

Do vậy, hai phương pháp phổ này bổ sung cho nhau rất tốt. Có được thông tin của hai loại phổ IR và phổ Raman, ta có cơ sở để xét cấu tạo phân tử hiệu quả hơn.

Chi tiết phổ Raman xét ở chương 6.

2.6. Phổ IR vùng vi sóng

Để thu được phổ quay của phân tử, người ta thường dùng bức xạ hồng ngoại xạ hoặc bức xạ vùng vi sóng. Đo đạc và độ phân giải trong vùng vi sóng rất thuận lợi và chính xác hơn nhiều so với vùng hồng ngoại (Ví dụ, độ chính xác vùng hồng ngoại $0,1cm^{-1}$ còn vùng vi sóng $10^{-8}cm^{-1}$). Do vậy, người ta nghiên cứu sự quay của phân tử nhờ phổ vi sóng.

Ngày nay người ta dùng phép đo phổ hồng ngoại và phổ Raman có biến đổi Fourier (FT/IR và FT/Raman) cho hiệu quả cao trong xác định hàm lượng và cấu trúc.

2.7. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)

Phương pháp NMR (Nuclear Magnetic Resonance) sử dụng tính chất từ của hạt nhân trong từ trường ngoài. Đây là một phương pháp vật lí có hiệu quả cao trong việc xác định hàm lượng và cấu trúc các hợp chất, đặc biệt là các hợp chất hữu cơ.

Ngày nay, trong phương pháp đo phổ NMR, người ta sử dụng các kĩ thuật hiện đại như kĩ thuật biến đổi Fourier (FT/NMR), kĩ thuật xung, kĩ thuật NMR 1 chiều, 2 chiều, 3 chiều, 4 chiều (1D – NMR, 2D – NMR, 3D – NMR 4D – NMR), kĩ thuật khử tương tác spin – spin cho phép xác định cấu trúc phân tử, nhận biết chất, xác định hàm lượng đạt hiệu quả rất cao.

https://tieulun.hopto.org

Trong phương pháp đo phổ NMR, người ta thường dùng các hạt nhân có từ tính sau: ^{1}H (^{1}H–NMR); ^{13}C (^{13}C–NMR); ^{19}F (^{19}F–NMR); ^{13}P (^{13}P–NMR); ^{14}N (^{14}N–NMR); ^{15}N (^{15}N–NMR); ^{11}B (^{11}B–NMR); v.v... Trong đó 2 phương pháp ^{1}H–NMR và ^{13}C–NMR, thường được sử dụng nhiều nhất.

Chi tiết phổ NMR xem ở chương 9.

2.8. Phổ cộng hưởng thuần từ (spin) electron

Phương pháp cộng hưởng spin electron có 3 tên gọi khác nhau:

1. Electron Paramagnetic Resonance (EPR).
2. Electron spin Resonance (ESR).
3. Electron Magnetic Resonance (EMR).

Cộng hưởng spin electron cũng là một nhánh của phổ hấp thụ trong đó bức xạ kích thích có tần số nằm trong vùng vi sóng được các chất thuận từ hấp thụ dẫn đến các bước chuyển giữa các mức năng lượng từ của electron có spin không cặp đôi. Sự phân tách các mức năng lượng từ được thực hiện nhờ sử dụng một từ trường tĩnh. Hiện tượng cộng hưởng spin electron xảy ra từ các nguyên tử có số lẻ electron hay các ion có vỏ electron bên trong được lấp đầy một phần, hoặc các phân tử có momen electron. Phổ ESP được sử dụng để nghiên cứu các gốc tự do có electron không cặp đôi được hình thành do sự đồng li trong phân tử [14].

Phương pháp phổ ESR được Zavosky (1944) phát minh. Đầu tiên được sử dụng để nghiên cứu trạng thái rắn, sau đó, dựa vào thuyết obitan phân tử đã chuyển sang ứng dụng nghiên cứu trong Hoá học.

Chi tiết về phương pháp đo phổ ESR xem ở chương 10.

https://tieulun.hopto.org

2.9. Phổ khối lượng (MS)

Phổ khối lượng MS (Mass Spectroscopy), cùng với các loại phổ UV–VIS, NMR, IR, Raman được sử dụng có hiệu quả cao trong việc xác định cấu trúc phân tử, nhận biết chất, xác định hàm lượng các chất.

Trong phương pháp này, dùng chùm bức xạ điện từ có năng lượng lớn (Ví dụ: Chùm electron có năng lượng cỡ 70eV) bắn phá phân tử chất nghiên cứu. Trong quá trình va chạm giữa chùm eleetron có năng lượng cao với phân tử chất nghiên cứu, các liên kết hoá học tạo ra phân tử bị phá vỡ, từ phân tử chất nghiên cứu tạo ra các mảnh vỡ (fracment), quá trình này gọi là quá trình phân mảnh. Từ phân tử chất nghiên cứu trong quá trình bắn phá tạo ra các loại mảnh sau: ion phân tử, ion đồng vị, ion mảnh vỡ, ion metastabin.

Quá trình ion hoá được thực hiện theo một số phương pháp khác nhau như [14]:

– Phương pháp va chạm electron.

– Phương pháp ion hoá học.

– Phương pháp ion hoá trường.

– Phương pháp ion hoá proton.

– Phương pháp bắn phá ion.

Phổ kế MS thường có 5 bộ phận chính sau:

– Hoá khí mẫu.

– Ion hoá.

– Phân tách các ion.

– Thu gom các ion theo số khối.

– Xử lí số liệu.

Chi tiết phương pháp phổ MS xem ở chương 11.

https://tieulun.hopto.org

2.10. Phương pháp kích hoạt phóng xạ (RAM)

Phương pháp kích hoạt phóng xạ RAM (Radio Activation Method) dựa trên việc dùng các tính chất hạt nhân của một số nguyên tố phóng xạ các tia α hay β. Có 2 phương pháp kích hoạt phóng xạ: phương pháp kích hoạt phóng xạ trực tiếp và phương pháp kích hoạt phóng xạ gián tiếp.

Chi tiết phương pháp này xem chương 14.

2.11. Các phép đo phổ dùng biến đổi Fourier

Kĩ thuật biến đổi Fourier (Fourier Transformation = FT) được sử dụng trong các phép đo phổ sau:

– FT/IR/S

– FT/Raman/S

– FT/MS

– FT/NMR

Từ hàm khoảng cách (d) hay thời gian (t), qua kĩ thuật biến đổi Fourier (FT) được chuyển thành hàm theo ν, λ hay $\bar{\nu}$.

$$f(d), f(t) \rightarrow f(\bar{\nu}, \lambda, \nu)$$

Phép biến đổi Fourier cho phép tăng tín hiệu đo (S), giảm tín hiệu nhiễu (N), $(\frac{S}{N})$ tăng, cho phép tăng độ nhạy, độ phân giải, hiệu quả cao trong phân tích định tính, định lượng, xác định cấu trúc.

Để đạt được các ưu điểm trên, người ta dùng giao thoa kế Michelson (ví dụ trong phép đo phổ IR) và dùng kĩ thuật biến đổi Fourier.

https://tieulun.hopto.org

3. Các phương pháp tổ hợp giữa phân chia và xác định chất

Trong thực tế, đa số các mẫu phân tích có thành phần phức tạp. Người ta thường tách trước chất phân tích (dùng các phương pháp phân chia khác nhau, ví dụ như chiết, sắc kí trao đổi ion, sắc kí khí, sắc kí lỏng, v.v...), sau đó xác định hàm lượng, cấu trúc chất được tách ra.

Như vậy, có sự kết hợp hữu cơ giữa các phương pháp tách, phân chia, làm giàu và phương pháp xác định hàm lượng cấu trúc.

Có một số phương pháp tổ hợp sau:

– Sắc kí khí – FT/IR (Gc – FT/IR)

– Sắc kí khí – FT/MS (Gc – FT/MS)

Tương tự có sự kết hợp giữa sắc kí lỏng và các phương pháp phổ khác:

– Lc – FT/IR

– Lc – FT/MS

Ngoài ra, còn có nhiều phương pháp tổ hợp giữa chiết và các phương pháp xác định chất trong dịch chiết, ví dụ như: chiết – trắc quang; chiết – huỳnh quang; chiết – cực phổ; chiết – hấp thụ nguyên tử; chiết – phát xạ nguyên tử; chiết – huỳnh quang nguyên tử; chiết – chuẩn độ trắc quang; chiết – đo hoạt độ phóng xạ, v.v...

https://tieulun.hopto.org

Chương 3
PHÂN TÍCH LÍ HOÁ

Giáo trình Phân tích lí – hoá [4; 5; 10] được biên soạn để giảng dạy cho hệ Cử nhân, Cao học và dùng làm tài liệu tham khảo cho Nghiên cứu sinh, cán bộ giảng dạy môn học này.

Trong chương này chỉ đưa ra ngắn gọn các phương pháp lí – hoá quan trọng, các định luật cơ sở, các phương pháp lí – hoá nâng cao để đảm bảo tính hiện đại và cập nhật của giáo trình.

1. Các phương pháp phân tích công cụ và tín hiệu phân tích

Các phương pháp phân tích công cụ có những ưu điểm cơ bản sau:

– Thời gian phân tích nhanh;

– Có độ nhạy cao (tức có giới hạn phát hiện thấp);

– Có độ chọn lọc cao;

– Có độ lặp lại tốt;

– Có độ đúng tốt;

– Có độ chính xác và độ tin cậy cao.

Do vậy, ngày nay các phương pháp phân tích công cụ (gồm các phương pháp phân tích lí – hoá và phân tích vật lí) được sử dụng khá rộng rãi trong Hoá học hiện đại để nhận biết chất, xác định hàm lượng (đặc biệt vi lượng, hàm lượng vết) và xác định cấu trúc phân tử.

https://tieulun.hopto.org

Các phương pháp phân tích công cụ dựa trên các tín hiệu phân tích rất đa dạng và phong phú sau [6; 26]:

– Tín hiệu phát xạ (dùng trong phổ AES, phổ MFS, AFS).

– Tín hiệu về hấp phụ (phổ UV–VIS, phổ IR, phổ Raman, phổ NMR, ESP, XA/S, v.v...).

– Tín hiệu tán xạ (phương pháp đo độ đục hấp thụ, khuếch tán, phổ Raman).

– Tín hiệu khúc xạ (phương pháp đo hệ số khúc xạ, giao thoa).

– Tín hiệu nhiễu xạ (nhiễu xạ tia X (X–D/S), nhiễu xạ electron ED/S).

– Tín hiệu về điện thế, điện tích, dòng điện, điện trở (phương pháp đo điện thế, đo culong, cực phổ, ampe, đo độ dẫn điện, v.v...).

– Tín hiệu về tỉ lệ khối lượng /điện tích (số khối) (MS).

– Tín hiệu về vận tốc phản ứng, nhiệt, phóng xạ (phương pháp động học, đo độ dẫn nhiệt, entanpy, hoạt hoá và pha loãng đồng vị, v.v...).

2. Phân tích đo quang phân tử

2.1. Định luật hấp thụ ánh sáng bức xạ điện từ Bouguer – Lambert – Beer

(Trong một số tài liệu, có khi chỉ gọi tắt định luật Beer)

Định luật này xuất phát từ 3 giả thiết sau:

– Bức xạ điện từ (nguồn chiếu) đơn sắc;

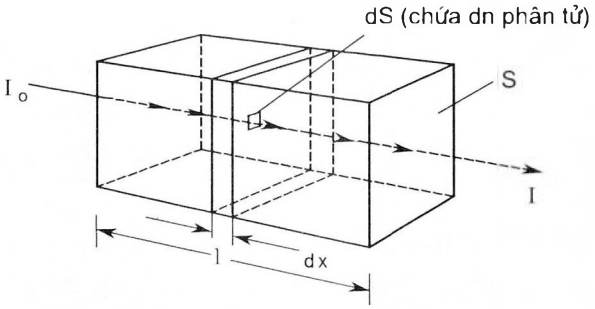
– Hệ số khúc xạ của môi trường không đổi;

– Không có các quá trình phụ xảy ra trong dung dịch.

Khác với một số giáo trình trình bày chứng minh riêng rẽ định luật Bouguer – Lambert (A = f(l)), định luật Beer (A = f(c)), trong giáo trình này, trình bày cách chứng minh tổng quát định

https://tieulun.hopto.org

luật cơ bản của sự hấp thụ bức xạ điện từ: định luật Bouguer – Lambert – Beer.



Hình 3.1. **Sự yếu đi cường độ bức xạ I_0 bởi dung dịch chất hấp thụ có nồng độ C mol/*l* và bề dày *l* cm; $I < I_0$**

Khi bức xạ điện từ đơn sắc đi qua dung dịch chứa chất hấp thụ thì dòng bức xạ bị yếu đi càng nhiều nếu các phân tử của chất hấp thụ năng lượng càng mạnh.

Sự giảm đi cường độ phụ thuộc vào nồng độ chất hấp thụ và độ dài đoạn đường mà chùm ánh sáng đã đi qua. Sự phụ thuộc này được biểu diễn bằng định luật Bouguer – Lambert – Beer.

I_0 là cường độ chùm bức xạ đơn sắc chiếu đến phần dung dịch chứa C mol chất hấp thụ trong 1 lít. I là chùm bức xạ đơn sắc sau khi đi qua *l* (cm) của dung dịch (hình 3.1). Do có sự hấp thụ mà $I < I_0$. Định luật Bouguer – Lambert – Beer liên hệ hai đại lượng như sau:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon l C \qquad (3.1)$$

Trong phương trình này, ε là một hằng số và được gọi là hệ số hấp thụ mol phân tử (*l* (cm) và C (mol/*l*).

https://tieulun.hopto.org

Logarit thập phân tỉ số cường độ chùm bức xạ điện từ đến (I_0) và cường độ chùm bức xạ điện từ ra khỏi dung dịch (I) được gọi là *mật độ quang* (A) *đặc trưng cho sự hấp thụ bức xạ điện từ của dung dịch chất hấp thụ bức xạ điện từ*. Hiển nhiên rằng mật độ quang tăng tỉ lệ thuận với nồng độ chất hấp thụ (C) và bề dày của lớp dung dịch *(l)* mà chùm bức xạ đi qua.

Định luật Bouguer – Lambert – Beer được thiết lập như sau [33]:

Xét một chất hấp thụ (thể rắn, lỏng hay khí) (hình 3.1). Bức xạ điện từ đơn sắc song song có cường độ I_0 hướng vuông góc với bề mặt chất, sau khi đi qua một lớp chất có bề dày l (cm) thì cường độ bức xạ điện từ giảm đến giá trị I, do có sự hấp thụ. Bây giờ ta hãy hình dung một lớp chất có tiết diện S có bề dày một lớp vô cùng mỏng dx. Giữa lớp này có dn phân tử chất hấp thụ (các nguyên tử, phân tử hay ion), có thể hình dung bề mặt của phân tử trên đó có thể bị chiếm bởi photon. Nếu photon đạt đến một trong các bề mặt như thế thì sự hấp thụ sẽ lập tức xảy ra. Ta kí hiệu diện tích chung của tất cả các bề mặt bị chiếm giữa một lớp vô cùng nhỏ dS và tỉ số diện tích bị chiếm và diện tích chung dS/S.

Trung bình tỉ số này phản ánh xác suất bị chiếm của photon giữa lớp. Cường độ của chùm bức xạ đi vào lớp (Ix) tỉ lệ thuận với số photon trên $1cm^2$ trong 1 giây, còn dIx là lượng các photon hấp phụ trong 1 giây ở giữa lớp. Lúc đó phần đã được hấp thụ bằng $-\frac{dx}{Ix}$, và trung bình tỉ số này cũng bằng xác suất bị chiếm. Dấu trừ trước tỉ số chỉ ra rằng I bị giảm đi. Như vậy:

$$-\frac{dIx}{Ix} = \frac{dS}{S} \qquad (3.2)$$

https://tieulun.hopto.org

Biết rằng dS là diện tích tổng đã bị chiếm của các phần tử giữa lớp. Do vậy nó cần phải tỉ lệ thuận với số các phần tử, nghĩa là:

$$dS = \alpha.dn \tag{3.3}$$

Ở đây dn là số các phần tử, α là hệ số tỉ lệ, nó được gọi là tiết diện bị chiếm. Tổ hợp các phương trình (3.2) và (3.3) và lấy tổng trong tích phân từ 0 đến n, ta có:

$$-\int_{I0}^{I}\frac{dIx}{Ix} = \int_{0}^{w}\frac{\alpha.dn}{S} \tag{3.4}$$

Và sau khi lấy tích phân ta được:

$$-\ln\frac{I}{I_0} = \frac{\alpha.n}{S} \tag{3.5}$$

Chuyển đến logarit thập phân và đảo ngược phân số, ta có:

$$\lg\frac{I_0}{I} = \frac{\alpha.n}{2,303.S} \tag{3.6}$$

Ở đây n là số chung các phần tử trong lớp được chỉ ra trên hình 3.1. Có thể biểu diễn diện tích tiết diện thẳng S qua thể tích của lớp V và bề dày của nó *l*. Lúc đó:

$$S = \frac{V}{l}\ (cm^2) \tag{3.7}$$

Thay đại lượng này vào phương trình (3.6) cho ta biểu thức:

$$\lg = \frac{I_0}{I} = \frac{\alpha\, nl}{2,303.V} \tag{3.8}$$

Chú ý: n/V có thứ nguyên nồng độ (có nghĩa là số phần tử trong $1cm^3$). Do vậy có thể dễ dàng chuyển n/V (mol/*l*).

https://tieulun.hopto.org

Như vậy:

$$C = \frac{\text{n phân tử}}{6,02.10^{23}\text{ phân tử/mol}} \cdot \frac{1000\text{cm}^3/l}{V\text{cm}^3} = \frac{1000.n}{6,02.10^{23}V}\text{ mol}/l$$

Thay giá trị c này vào phương trình (3.8), ta có:

$$\lg = \frac{I_0}{I} = \frac{6,02.10^{23}\alpha lc}{2,303.1000} \qquad (3.9)$$

Nếu kí hiệu:

$$\varepsilon = \frac{6,02.10^{23}\alpha}{2,303.1000} \qquad (3.10)$$

thì có thể đi đến phương trình cơ bản biểu diễn định luật hấp thụ bức xạ điện từ Bouguer – Lambert – Beer như sau:

$$A = \lg\frac{I_0}{I} = \varepsilon lc \qquad (3.11)$$

Định luật Bouguer – Lambert – Beer áp dụng cho các dung dịch chứa một số các chất hấp thụ ở điều kiện: giữa các hợp chất khác nhau không có sự tương tác hoá học với nhau. Lúc đó, đối với một hệ chứa nhiều cấu tử:

$$A^{\lambda}_{dd} = A^{\lambda}_1 + A^{\lambda}_2 + ... + A^{\lambda}_n \qquad (3.12)$$

hay:

$$A^{\lambda}_{dd} = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon^{\lambda}_i lc_i = \sum_{i=1}^{n} A^{\lambda}_i \qquad (3.13)$$

Định luật này gọi là định luật cộng tính. Ta có thể chứng minh định luật này một cách khác (xem định luật cộng tính).

https://tieulun.hopto.org

2.2. Những nguyên nhân làm sai lệch định luật Beer

Cần nói ngay rằng: Khi Bouguer – Lambert – Beer thiết lập định luật Bouguer – Lambert:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = K.l \qquad (3.14)$$

hai ông nhận thấy: định luật này không có ngoại lệ, tức khi tăng (hay giảm) bề dày lớp hấp phụ bao nhiêu lần thì mật độ quang A tăng (hay giảm) bấy nhiêu lần; hay đường thẳng biểu diễn sự phụ thuộc A = f(l) là một đường thẳng.

Như vậy, mọi nguyên nhân gây sự sai lệch khỏi sự phụ thuộc tuyến tính đều liên quan đến sự tăng hay giảm nồng độ C. Do vậy, người ta không nói sự lệch khỏi định luật Bouguer – Lambert – Beer, mà nói sự lệch khỏi định luật Beer.

Các nguyên nhân gây ra sự lệch khỏi định luật Beer:

2.2.1. Những dấu hiệu về sự hấp thụ bức xạ điện từ không tuân theo định luật Beer

a. Dựa vào sự phụ thuộc A = f(C)

Tại một bước sóng λ, sự phụ thuộc A = f(c,l) phải là một đường thẳng theo (3.11). Thường khi nồng độ quá loãng hoặc quá đặc thì đường A = f(C) khác thường, bị uốn cong. Đó là khoảng nồng độ chất hấp phụ bức xạ điện từ tuân theo định luật Beer.

b. Dựa vào phổ hấp phụ

Phổ hấp phụ dung dịch chất hấp phụ bức xạ điện từ ở các nồng độ khác nhau (các điều kiện như pH, dung môi, thành phần dung dịch, muối như nhau...) có cùng λ max thì các dung dịch chất hấp phụ bức xạ điện từ tuân theo định luật Beer. Các dung dịch chất hấp thụ bức xạ điện từ trong các điều kiện này

https://tieulun.hopto.org

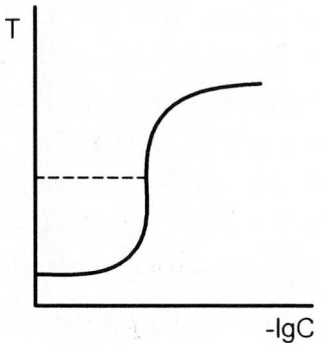
cho các λ max khác nhau, chứng tỏ chúng không tuân theo định luật Beer.

c. Dựa vào đường cong Ringbon [32]

Đường cong Ringbon biểu diễn sự phụ thuộc độ truyền quang T theo –lgc:

$$T = f(-\lg c).$$

Đường biểu diễn T = f(–lgc) có dạng như hình 3.2.



***Hình 3.2.* Dạng đường cong Ringbon**

Nếu sự hấp thụ bức xạ điện từ tuân theo định luật Beer thì:

$$A = -\lg T = \varepsilon l c$$

$$\lg T = -\varepsilon l c$$

Đặt lgc = X thì $C = 10^X$

$$\lg T = -\varepsilon l.10^X$$

Hay $$\ln T = -2,303\varepsilon l.10^X$$

Nếu đo T tại một bước sóng λ và bằng một cuvet thì ε, l không đổi, nên: $$\lg T = K10^X$$

https://tieulun.hopto.org

– Lấy đạo hàm theo X có:

$$\frac{d(\ln T)}{dx} = K.10^X.\ln 10$$

$$\frac{d(\ln T)}{dT}\cdot\frac{dT}{dx} = K.10^X.\ln 10$$

$$\frac{dT}{dx} = T.K.10^X.\ln 10$$

– Lấy đạo hàm bậc hai theo X có:

$$\frac{d^2T}{dx^2} = K.\ln^2 10.T.10^X(1 + K.10^X)$$

– Tìm giá trị điểm uốn trên đường Ringbon, giá trị đó bằng $\frac{d^2T}{dx^2} = 0$, tức là:

$$\underbrace{K.\ln^2.10.T.10^X}_{\text{Hằng số}}(1 + K.10^X) = 0$$

Tích này chỉ bằng 0 khi một trong các thừa số bằng 0.

+ Nếu T = 0, dung dịch hấp phụ hoàn toàn bức xạ điện từ $\rightarrow C = \infty$, vô lí.

+ Nếu $10^X = 0 \rightarrow X \rightarrow -\infty \rightarrow C = 0$, vô lí.

+ Nếu $1 + K.10^X = 0$

$$\rightarrow 1 + \ln T = 0 \rightarrow \ln T = -1 \rightarrow$$

$$\rightarrow T = e^{-1} = \frac{1}{2,72} = 0,368 \text{ hay } T = 36,8\%.$$

https://tieulun.hopto.org

Như vậy, trên đường cong Ringbon mà tại điểm uốn có %T = 3,68% thì sự hấp thụ bức xạ điện từ của dung dịch tuân theo định luật Beer.

Tất nhiên, nếu tại điểm uốn mà T% ≠ 36,8 thì sự hấp phụ bức xạ điện từ không tuân theo định luật Beer.

2.2.2. Những nguyên nhân làm sự hấp thụ bức xạ điện từ sai lệch định luật Beer

a. Sai lệch do sự phân li của phức

(Phần chứng minh công thức xem [7], trang 90 → 93).

Phản ứng tạo phức: $X + R \rightleftharpoons XR$

– Pha loãng dung dịch phức màu (nồng độ c bằng dung môi nguyên chất, sự lệch khỏi định luật Beer (Δ%) được tính bằng hệ thức:

$$\Delta\% = \sqrt{\frac{K_{kb}}{c}} \cdot \left(\sqrt{n} - 1\right).100\% \qquad (3.15)$$

Ở đây K_{kb} là hằng số không bền của phức màu

($K_{kb} = \frac{1}{\beta}$, β – hằng số bền của phức màu);

c là nồng độ dung dịch phức màu;

n là số lần pha loãng.

– Pha loãng dung dịch phức màu (nồng độ c) bằng dung môi nguyên chất có lượng thừa thuốc thử P lần (so với c_X):

$$\Delta\% = \frac{K_{kb}}{c.P}(n-1) \times 100\% \qquad (3.16)$$

với P là số lần thừa (so với c_X) của thuốc thử.

https://tieulun.hopto.org

– Trong trường hợp phức không bền thì không thể dùng hai phương pháp pha loãng trên vì Δ% lớn, ta phải dùng một dung dịch thuốc thử có nồng độ cao và hằng định, dùng dung dịch thuốc thử này để pha loãng dung dịch phức màu. Có thể chứng minh dễ dàng trong trường hợp này $\Delta\% \to 0$.

b. Ảnh hưởng của pH

– Thuốc thử có đặc tính axit

$$Me^{n+} + nHR \rightleftharpoons MeR_n + nH^+ \qquad (3.17)$$

Trong (3.17) khi thay đổi pH, thì C_{MeR_n} thay đổi.

– Khi pH thay đổi, thành phần phức thay đổi

Ví dụ phức giữa Fe^{3+} với axit salixilic (H_2A):

Ở pH < 4, FeA^+ có màu tím;

Ở pH (4 – 9), FeA_2^- có màu đỏ;

Ở pH > 9, FeA_3^{3-} có màu vàng.

– Khi pH tăng, nồng độ OH^- tăng, tạo phức hiđroxo hay kết tủa hiđroxit:

$$MeR_n + nOH^- \rightleftharpoons Me(OH)_n^- + nR^- \qquad (3.18)$$

– Cùng một nguyên tố, khi thay đổi pH thì thay đổi dạng phân tử chất hấp phụ bức xạ điện từ.

Ví dụ: $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

Màu vàng — Màu da cam

c. Sự có mặt chất điện giải lạ

– Cấu tử lạ là các cation

Các cation lạ này có thể tương tác với thuốc thử, tạo hợp chất hấp thụ bức xạ điện từ, cản trở phép phân tích đo quang.

https://tieulun.hopto.org

– Cấu tử lạ là anion

Các anion lạ này có thể tương tác với ion kim loại cần xác định, tạo hợp chất hấp thụ bức xạ điện từ, cản trở phép phân tích đo quang.

d. Hiệu ứng liên hợp

Trong môi trường có hằng số điện môi (ε) thấp thường xảy ra phản ứng liên hợp làm giảm nồng độ chất hấp thụ bức xạ điện từ.

$$\underset{\text{(dạng monome)}}{nMR_q} \rightleftharpoons \underset{\text{(dạng polime)}}{(MR_q)_n}$$

e. Hiệu ứng solvat hoá, hiđrat hoá

Hiệu ứng solvat hoá, hiđrat hoá làm giảm nồng độ của phần tử dung môi tự do, làm tăng nồng độ chất hấp thụ bức xạ điện từ.

f. Dùng bức xạ điện từ (nguồn chiếu) không đơn sắc

Trong trường hợp này, đường phụ thuộc A = f(c) bị lệch về phía âm khi dùng bức xạ không đơn sắc.

– Trường hợp bức xạ điện từ đơn sắc:

$$A_1 = \lg \frac{P_0}{(P)_{\lambda_1}}$$

– Trường hợp dùng bức xạ điện từ không đơn sắc:

$$A_2 = \lg \frac{P_0}{(P_0)_{\lambda_1} + (P_0)_{\lambda_2}}$$

$A_2 < A_1$ do chỉ có tia $(P_0)_{\lambda_1}$ được hấp phụ. Còn tia $(P_0)_{\lambda_2}$ không được hấp phụ. Điều đó làm lệch âm của đường phụ thuộc A = f(c).

https://tieulun.hopto.org

2.3. Ứng dụng định luật Bouguer – Lambert – Beer

Do sự hấp thụ bức xạ điện từ mang đặc tính chọn lọc, mỗi một dung dịch chất hấp thụ bức xạ điện từ, do cấu trúc, đặc điểm xác định mà chỉ hấp thụ chọn lọc năng lượng ΔE đúng bằng hiệu hai mức năng lượng trong phân tử của nó.

Do vậy, phổ hấp thụ electron vùng UV–VIS (mà định luật Bouguer – Lambert – Beer là cơ sở định lượng của sự hấp phụ này) cho phép:

– Nhận biết chất (dựa vào dạng phổ hấp phụ electron, λ_{max}, ε_{max}).

– Xác định định tính, định lượng hàm lượng (hay nồng độ hợp chất.

– Xác định được cấu trúc phân tử.

2.4. Định luật cộng tính và ứng dụng

Định luật Bouguer – Lambert – Beer không chỉ được sử dụng để xác định một hợp chất hấp thụ bức xạ điện từ mà còn được sử dụng để xác định một dung dịch chứa các cấu tử cũng có khả năng hấp thụ bức xạ điện từ.

Giả thiết, dung dịch chứa n cấu tử không tương tác hoá học với nhau nhưng lại có khả năng hấp thụ bức xạ điện từ tại vùng bước sóng $\Delta\lambda$ đang xét.

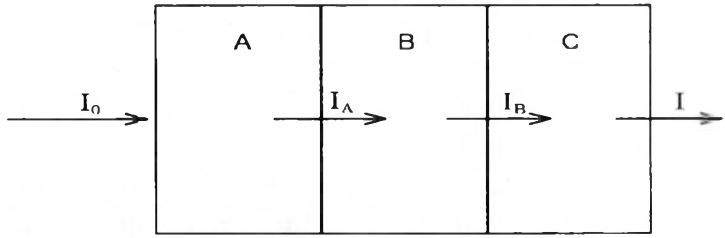
Do các cấu tử này không tương tác hoá học với nhau, tức chúng hấp thụ bức xạ điện từ độc lập nhau, do đó, ta có thể hình dung một cách hình thức có sự tồn tại các cấu tử A, B, C... N, riêng (do sự hấp thụ riêng, độc lập nhau) trong dung dịch. Trong thực tế, dung dịch là đồng nhất, không có sự tồn tại độc lập này.

Tại một bước sóng xác định λ, ta có:

$$A_A^{\lambda} = \lg \frac{I_0}{I_A} \qquad (3.19)$$

(mật độ quang của cấu tử A)

https://tieulun.hopto.org



Hình 3.3. **Sự hấp thụ ánh sáng bởi các cấu tử A, B, C... N, của dung dịch**

$$A_B^\lambda = \lg \frac{I_A}{I_B} \tag{3.20}$$

$$A_C^\lambda = \lg \frac{I_B}{I_C} \tag{3.21}$$

.....

$$A_N^\lambda = \lg \frac{I_{N-1}}{I} \tag{3.22}$$

Ta cộng vế theo vế các biểu thức (3.19) → (3.22):

$$\underbrace{A_A^\lambda + A_C^\lambda + A_C^\lambda} + ... + A_N^\lambda = \lg \frac{I_0}{I_A} \times \frac{I_A}{I_B} \times \frac{I_B}{I_C} \times ... \frac{I_{N-1}}{I} \tag{3.23}$$

$$A_{dd}^\lambda = \lg \frac{I_0}{I} \tag{3.24}$$

Như vậy, ta đã chứng minh được:

$$A_{dd}^\lambda = A_1^\lambda + A_2^\lambda + A_3^\lambda + ... + A_N^\lambda$$

Hay

$$A_{dd}^\lambda = \sum_{i=1}^{N} A_i^\lambda = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i^\lambda l C_i \tag{3.25}$$

Biểu thức (3.25) là biểu thức của định luật cộng tính.

https://tieulun.hopto.org

Để xác định các nồng độ C_1, C_2, C_3,..., C_N trong dung dịch dựa trên cơ sở định luật cộng tính, ta phải thiết lập n phương trình ở n bước sóng λ tối ưu.

Bước sóng λ_{tu} là các bước sóng, tại đấy có sự khác nhau lớn nhất về mật độ quang (hay hệ số hấp thụ phân tử mol ε) của các cấu tử:

$$A_{dd}^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} l C_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} l C_2 + ... + \varepsilon_N^{\lambda_1} l C_N \quad (1)$$

$$A_{dd}^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} l C_1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} l C_2 + ... + \varepsilon_N^{\lambda_2} l C_N \quad (2)$$

$$A_{dd}^{\lambda_3} = \varepsilon_1^{\lambda_3} l C_1 + \varepsilon_2^{\lambda_3} l C_2 + ... + \varepsilon_N^{\lambda_3} l C_N \quad (3)$$

.....

$$A_{dd}^{\lambda_N} = \varepsilon_1^{\lambda_N} l C_1 + \varepsilon_2^{\lambda_N} l C_2 + ... + \varepsilon_N^{\lambda_N} l C_N \quad (N)$$

Có hệ N phương trình ở n bước sóng λ_{tu}.

Bằng cách giải hệ phương trình này ta tìm được C_1, C_2, ...C_N. Tuy nhiên, trong thực tế, người ta thường sử dụng định luật cộng tính để tìm nồng độ trong hệ chứa từ 2 đến 4 cấu tử. Thường thì khi số cấu tử nhiều hơn 4, độ đúng của phương pháp có giảm.

Mặt khác, kết quả tốt chỉ khi các nồng độ C_1, C_2,... C_N xấp xỉ nhau.

Nếu trong hệ có một trong các cấu tử có nồng độ hoặc quá lớn, hoặc quá nhỏ so với các cấu tử còn lại thì phép xác định mắc sai số lớn.

Để xác định tốt cần chọn đúng bước sóng tối ưu, xác định các hệ số hấp thụ mol phân tử ε_i^{λ} chính xác, đo mật độ quang của dung dịch A_{dd}^{λ} trong khoảng ΔA tối ưu.

Định luật cộng tính là cơ sở toán học cho phép xác định nồng độ trong hệ chứa nhiều cấu tử (trong vùng phổ UV–VIS và cả phổ hồng ngoại).

https://tieulun.hopto.org

2.5. *Định luật huỳnh quang – Ứng dụng*

Phổ huỳnh quang phân tử (để phân biệt với phổ huỳnh quang nguyên tử và huỳnh quang tia X) gồm các phương pháp phổ huỳnh quang, lân quang và hoá quang phân tử. Trong tất cả các phương pháp này, chất phân tích được kích hoạt để tạo ra những phân tử có phổ phát xạ có khả năng cung cấp thông tin cho phép phân tích định tính và định lượng. Do vậy chúng đều được gọi là *phương pháp phát quang*.

Hiện tượng phát huỳnh quang và phát lân quang giống nhau ở chỗ các phân tử đều bị kích hoạt do hấp thụ photon và do vậy chúng được gọi là hiện tượng phát huỳnh quang. Tuy nhiên, chúng có sự khác nhau sau:

– Trong hiện tượng phát huỳnh quang thì các chuyển biến năng lượng điện tử không liên quan với sự thay đổi spin electron và do vậy có đời sống rất ngắn ($< 10^{-5}$ giây), hầu như bị tắt ngay.

– Trong hiện tượng phát lân quang thì các chuyển biến năng lượng luôn đi kèm theo quá trình biến đổi spin electron và do vậy bức xạ lân quang tồn tại lâu hơn (thường là vài giây hoặc lâu hơn nữa) để có thể phát hiện được.

Trong đa số trường hợp phát quang (dù là phát huỳnh quang hay phát lân quang), bức xạ phát ra đều có bước sóng chuyển về vùng sóng dài hơn so với bước sóng của bức xạ dùng để kích thích.

Có thể chứng minh được điều này như sau:

Từ hệ thức Planck: $E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$ (3.26)

Khi hấp phụ năng lượng kích thích (hay năng lượng hấp phụ được E) thì phân tử bị kích thích chuyển lên mức năng lượng cao; khi trở về các mức năng lượng thấp hơn thì phát ra

https://tieulun.hopto.org

phát xạ huỳnh quang và truyền cho môi trường một lượng nhiệt Q, tức là:

$$E_{hth} = E_{hq} + Q \qquad (3.27)$$

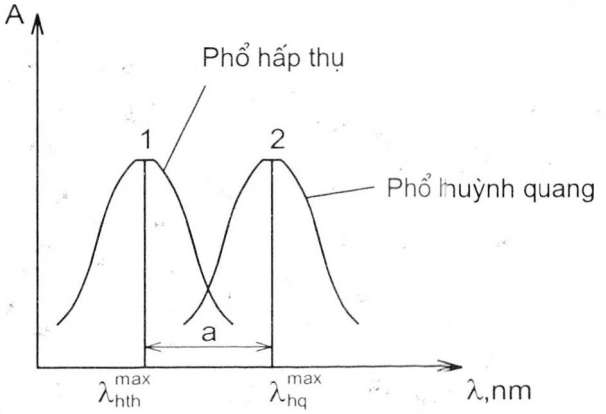
Ở đây E_{hth}, E_{hq} là năng lượng hấp thụ, năng lượng huỳnh quang. Q là nhiệt truyền cho môi trường.

Như vậy: $E_{hth} > E_{hq}$

$$h\nu_{hth} > h\nu_{hq} \rightarrow \nu_{hth} > \nu_{hq}$$

Theo (3.26) nếu $\nu_{hth} > \nu_{hq}$ thì:

$$\lambda_{hth} < \lambda_{hq} \qquad (3.28)$$



Hình 3.4. **Phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang**

Như vậy, phổ huỳnh quang luôn luôn chuyển về vùng sóng dài hơn so với phổ hấp thụ. Khoảng cách giữa 2 bước sóng cực đại (a) được gọi là độ dịch chuyển Stock. Khoảng cách a càng lớn thì càng tốt vì phép xác định phổ huỳnh quang không bị ảnh hưởng của phổ hấp thụ.

https://tieulun.hopto.org

Trong hiện tượng hoá phát quang, các phân tử được kích hoạt do quá trình phản ứng hoá học. Có thể sử dụng thông tin của hiện tượng này cho phép phân tích hoá phát quang.

2.5.1. Định luật huỳnh quang định lượng

Trong những điều kiện nhất định, cường độ bức xạ huỳnh quang I_{hq} tỉ lệ thuận với cường độ bức xạ hấp phụ $(I_0 - I)$:

$$I_{hq} = K.(I_0 - I) \tag{3.29}$$

K phụ thuộc vào chất phân tích và môi trường.

Theo định luật Bouguer – Lambert – Beer thì :

$$I = I_0.10^{-\varepsilon lc} \tag{3.30}$$

$$I_{hq} = K.(I_0 - I_0.10^{-\varepsilon lc}) = K.I_0(1 - 10^{-\varepsilon lc}) \tag{3.31}$$

Số hạng $10^{-\varepsilon lc}$ được triển khai theo cấp số Taylor:

$$10^{-\varepsilon lc} = 1 - 2,303\varepsilon lc + \frac{(2,303\varepsilon lc)^2}{2!} - \frac{(2,303\varepsilon lc)^2}{3!} + \ldots$$

Thay (3.32) vào (3.31) ta có:

$$I_{hq} = KI_0\left[1 - 1 + 2,303\varepsilon lc - \frac{(2,303\varepsilon lc)^2}{2!} + \frac{(2,303\varepsilon lc)^3}{3!} - \cdots\right] \tag{3.32}$$

Nếu $\varepsilon lc \leq 0,01$ thì có thể bỏ qua các số hạng bậc cao và:

$$I_{hq} = 2,303K.I_0\varepsilon lc \tag{3.33}$$

https://tieulun.hopto.org

Như vậy, trong khoảng nồng độ c bé (tức $\varepsilon lc \leq 0,01$) thì cường độ bức xạ huỳnh quang sẽ tỉ lệ thuận với nồng độ chất phân tích và với cường độ bức xạ tới I_0.

Đây là định luật huỳnh quang định lượng được sử dụng để xác định nồng độ chất phân tích theo cường độ huỳnh quang I_{hq}.

2.5.2. Ứng dụng của phương pháp phổ huỳnh quang phân tử

Phương pháp này được ứng dụng trong phân tích định tính và phân tích định lượng.

a. Ứng dụng trong phân tích định tính

Hiện nay do có sẵn nhiều phổ chuẩn về huỳnh quang kích thích cũng như huỳnh quang phát xạ của nhiều loại chất phân tích nên có thể dùng để đối chiếu với các chất phân tử để nhận biết chất cần tìm ở nồng độ thấp.

Phương pháp này được sử dụng để phân loại thủy tinh, đánh giá chất lượng giấy, kiểm tra thành phần phối liệu nhựa, để chọn và phân loại kim cương, đá quý v.v...

b. Ứng dụng trong phân tích định lượng

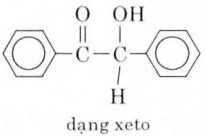
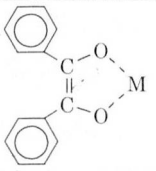
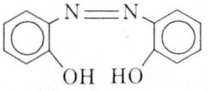
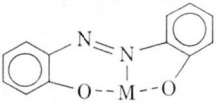
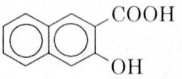
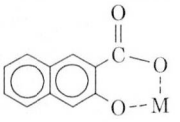
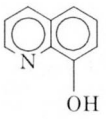
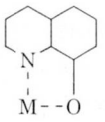
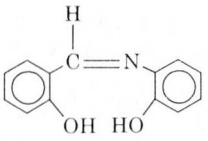
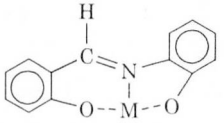
Do độ nhạy của phương pháp cao, độ chọn lọc cũng cao, khoảng nồng độ tuân theo định luật rộng nên phép đo phổ huỳnh quang phân tử thích hợp cho việc xác định vi lượng, hàm lượng vết, siêu vết $10^{-5} - 10^{-6}\%$ với sai số tương đối khoảng $5 \rightarrow 7\%$.

Đa số các phương pháp định lượng huỳnh quang các chất vô cơ đều dựa trên việc hình thành những phức chelat phát quang với các phối tử không phát quang. Trong bảng 3.1 có đưa ra một số thuốc thử hữu cơ thông dụng trong phân tích huỳnh quang.

Các cation như Be^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Ca^{2+} được xác định với giới hạn phát hiện rất thấp, ví dụ Al^{3+} được phát hiện từ 0,1 $\rightarrow$ 1 ng/ml.

https://tieulun.hopto.org

Bảng 3.1. Một số thuốc thử hữu cơ dùng trong phương pháp huỳnh quang phân tử.

Thuốc thử	Cấu trúc phân tử	Cấu trúc chelat
Benzoin	 dạng xeto	
2,2-Đihiđroxiazobenzen		
Axit 2-hiđroxi-3-naphtoic		
8-Hiđroxiquinolin		
Salixyđen aminophenol		

Phương pháp phổ huỳnh quang được dùng để định lượng các chất hữu cơ có nồng độ bé $(\leq 1\mu g/l)$, lượng mẫu nhỏ như trong phân tích lâm sàng, sinh hoá, môi trường, huyết thanh của trẻ sơ sinh...

Phương pháp phổ huỳnh quang thường được dùng trong phân tích môi trường để xác định một số hiđrocacbon thơm

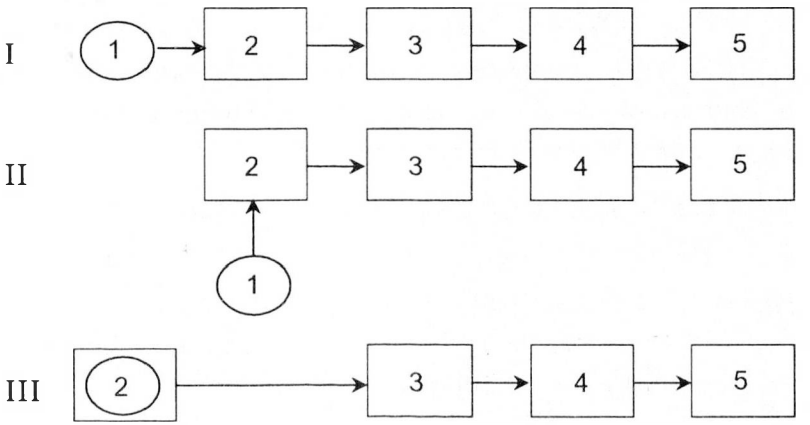
https://tieulun.hopto.org

đa vòng như crysen, perylen, pyren, fluoren và 1,2–benzofluoren. Những chất này được thải ra môi trường khi đốt các nhiên liệu hoá thạch và đa số là những chất có khả năng gây bệnh ung thư.

2.6. Thiết bị đo quang phân tử

Trong hình 3.5 đưa ra các sơ đồ khối các loại quang phổ kế UV–VIS huỳnh quang và lân quang, huỳnh quang nguyên tử, hồng ngoại, Raman, phát xạ nguyên tử (AES), hấp thụ nguyên tử (AAS).

Nguyên lí cấu tạo của các quang phổ kế này theo sơ đồ khối có thể chia thành ba kiểu I, II, III như sau [14]:



***Hình 3.5.* Sơ đồ khối cấu tạo các quang phổ kế**

1. Nguồn bức xạ điện từ; 2. Mẫu phân tích; 3. Monochromator; 4. Detector. 5. Đọc tín hiệu (ghi phổ).

Xét đến bộ phận trong sơ đồ hình 3.5.

https://tieulun.hopto.org

2.6.1. Nguồn bức xạ (nguồn sáng)

Tùy thuộc vùng phổ sử dụng có thể dùng các loại đèn khác nhau:

– Đèn hiđro hay đơteri: $\Delta\lambda = 160 - 375$nm.

– Đèn tungsten: $\Delta\lambda$ vùng khả kiến và hồng ngoại = 350 – 2500nm).

– Đèn hồ quang xenon: $\Delta\lambda = 250 - 600$nm.

– Đèn Nernst: phát bức xạ hồng ngoại liên tục.

– Đèn Globar: phát bức xạ hồng ngoại liên tục.

– Đèn nicrom: phát bức xạ hồng ngoại liên tục.

– Đèn hơi kim loại Na và Hg:

Đèn Hg $\Delta\lambda = 254 - 734$nm.

Đèn Na $\Delta\lambda = 589$ và 589,6nm.

– Đèn catot rỗng: dùng cho phổ kế hấp phụ nguyên tử (AAS).

– Laser (Laser = Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) cho chùm bức xạ đơn sắc, cường độ mạnh, bề rộng không quá 0,01nm hoặc nhỏ hơn.

2.6.2. Bộ phận chọn sóng (monochromator)

– Để có một vùng phổ hẹp, người ta thường dùng kính lọc hấp thụ hoặc kính lọc giao thoa.

– Để có bức xạ điện từ đơn sắc, người ta dùng lăng kính hay cách tử (chi tiết xem ở [6], trang 64 – 69).

2.6.3. Detector

Detector là máy biến năng, chuyển bức xạ điện từ thành dòng điện hay hiệu thế ở mạch đo.

Người ta thường dùng các loại detector sau:

– Ống phát quang; – Ống nhân quang;

https://tieulun.hopto.org

– Detector photodiot; – Detector dàn diot;

– Detector vidion; – Detector nhiệt;

– Cặp nhiệt điện; – Detector hoả điện.

2.6.4. Bộ phận đọc tín hiệu

Các tín hiệu đọc được thường kèm theo nhiễu, phải khắc phục các nguyên nhân gây nhiễu để gây tăng tỉ số S/N (S là chiều cao của tín hiệu cần đo, N là chiều cao của nhiễu). Để phục vụ cho mục đích này, người ta thường dùng kĩ thuật biến đổi Fourier FT.

Trong các phép đo phổ hồng ngoại, phổ Raman, phổ khối lượng, phổ cộng hưởng từ hạt nhân có sử dụng kĩ thuật này:

FT/IR/S; FT/Raman/S; FT/MS; FT – NMR/S.

2.7. Ứng dụng chung của phép đo quang phân tử

Phép đo quang phân tử có thể sử dụng để:

– Phân tích định tính (nhận biết chất).

– Phân tích định lượng.

– Phân tích cấu trúc (phối hợp với các phương pháp phổ khác như phổ IR, MS, NMR, ...).

– Phân tích hỗn hợp các chất.

– Nghiên cứu phức chất, thuốc thử hữu cơ.

– Chuẩn độ trắc quang, chuẩn độ huỳnh quang.

– Nghiên cứu động học đo quang.

– Xác định nồng độ các ion có khả năng tạo dung dịch huyền phù (phép đo độ đục hấp thụ, đo độ đục khuếch tán).

2.8. Chuẩn độ trắc quang (chi tiết xem mục 2.3.1, chương 2, trang 58 – 60 và [7], trang 131 – 134)

2.9. Động học đo quang (chi tiết xem mục 4, chương 2, mục 2.3.1 trang 54 – 57)

https://tieulun.hopto.org

2.10. Đo độ đục hấp thụ và đo độ đục khuếch tán (chi tiết xem mục 2.3.1, chương 2, trang 54 – 57 và [7] trang 109 – 112).

3. Các phương pháp phân tích điện hoá

Nhóm các phương pháp phân tích điện hoá có 5 phương pháp phân tích sau:

– Phương pháp đo độ dẫn điện và chuẩn độ đo độ dẫn điện.

– Phương pháp đo điện thế.

– Phương pháp cực phổ (phương pháp Vôn – Ampe), chuẩn độ Ampe.

– Phương pháp điện phân.

– Phương pháp đo điện lượng.

Sau đây ta xét ngắn gọn các phương pháp phân tích này.

3.1. Phương pháp đo độ dẫn điện [6; 26]

Phương pháp này dựa vào việc đo độ dẫn điện của các dung dịch chất điện li do chuyển động của các ion.

3.1.1. Hiện tượng dẫn điện bằng ion

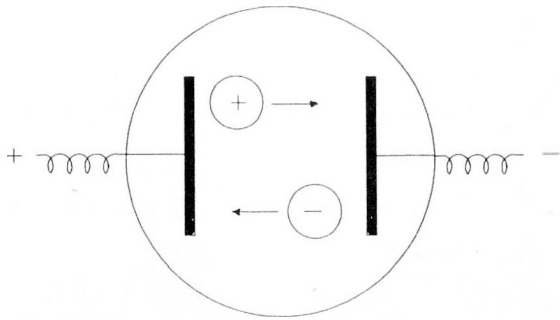
Đặt hai điện cực vào dung dịch chất điện li, nối với nguồn điện một chiều: ion dương trong dung dịch điện li sẽ chuyển về phía cực âm, còn ion âm sẽ chuyển về phía cực dương của nguồn điện. Nhờ sự chuyển động này mà dung dịch dẫn điện. Đây là hiện tượng dẫn điện bằng ion.

Khái niệm độ dẫn điện được dùng để đo khả năng cho dòng điện chạy qua dưới tác dụng của điện trường ngoài.

Khả năng dung dịch chất điện li cho dòng điện chạy qua phụ thuộc độ linh động (còn gọi là linh độ) của các ion, mà linh độ lại phụ thuộc kích thước, điện tích, khối lượng, khả năng tạo solvat của ion với dung môi. Các yếu tố vừa nêu phụ thuộc vào bản chất các ion, do đó, độ dẫn điện của ion phụ thuộc vào

https://tieulun.hopto.org

thành phần các ion trong dung dịch. Đây là nguyên tắc chung của phương pháp phân tích đo độ dẫn điện.



***Hình 3.6.* Sơ đồ dịch chuyển bằng ion và dẫn điện bằng ion**

Đơn vị độ dẫn điện là Simen (S)

$1S = 1A/V$; $1S = \Omega^{-1}$ (Ω là điện trở)

Độ dẫn điện thường được sử dụng trong phương pháp đo trực tiếp cũng như gián tiếp trong phương pháp đo độ dẫn điện.

Chi tiết của phương pháp đo độ dẫn điện và chuẩn độ đo độ dẫn điện xem ở [6; 26].

Phương pháp đo độ dẫn điện được áp dụng cho các loại phản ứng axit – bazơ, phản ứng tạo hợp chất ít tan, phản ứng tạo phức chất và tạo complexonat, phản ứng oxi hoá – khử.

Phương pháp chuẩn độ đo độ dẫn điện là một trong các phương pháp chuẩn độ công cụ (như chuẩn độ Ampe, chuẩn độ trắc quang, chuẩn độ huỳnh quang, chuẩn độ cao tần, chuẩn độ đo hoạt độ phóng xạ v,v...).

3.1.2. Ứng dụng của phương pháp chuẩn độ đo độ dẫn điện

a. Kiểm tra chất lượng nước, sản xuất dược phẩm, hoá học, đánh giá mức độ làm sạch nước, ô nhiễm các nguồn nước thiên nhiên.

https://tieulun.hopto.org

b. Xác định lượng nhỏ cacbon trong thép ($10^{-2} - 10^{-3}$%).

c. Kiểm tra chất lượng các loại nước uống và sản phẩm của công nghiệp thực phẩm (độ chính xác cao, thiết bị đơn giản, điều khiển tự động).

d. Xác định nồng độ nhỏ các axit, bazơ (cỡ 10^{-4} mol/l)

e. Phân tích hỗn hợp nhiều cấu tử khi định phân trong môi trường là dung môi hữu cơ.

f. Xác định các ion kim loại và anion (dùng phản ứng tạo hợp chất ít tan, phản ứng tạo complexonat).

g. Dùng phản ứng tạo complexonat (bằng dung dịch EDTA) có thể xác định được nhiều ion như: Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}...

h. Phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện có sai số phân tích khoảng từ 1 → 2%; trong điều kiện đặc biệt, sai số phân tích có thể giảm đến ±0,2%.

i. Phương pháp chuẩn độ với nguồn cao tần (chuẩn độ cao tần) với các loại phản ứng axit – bazơ, phản ứng tạo hợp chất ít tan, phản ứng tạo complexonat cho phép thực hiện phép chuẩn độ trong dung dịch nước lẫn dung dịch không nước, phân tích các dung dịch có tính ăn mòn mạnh, xác định được các dung dịch đục, các nhũ tương, dung dịch chất màu.

3.2. Phương pháp đo điện thế [4; 5; 26]

3.2.1. Đặc điểm chung của phương pháp

Phương pháp phân tích đo điện thế là phương pháp xác định nồng độ các ion dựa vào sự thay đổi thế điện cực khi nhúng vào dung dịch phân tích.

Phương trình Nernst liên hệ giữa thế điện cực với hoạt độ hay nồng độ, các cấu tử của một hệ oxi hoá khử thuận nghịch:

https://tieulun.hopto.org

$$E_x = E_o + \frac{R_T}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{kh}} = E_o + \frac{R_T}{nF} \ln \frac{\gamma_{ox}.[ox]}{\gamma_{kh}.[kh]} \qquad (3.34)$$

Trong đó: E_0 là điện thế oxi hoá – khử tiêu chuẩn của hệ;

R là hằng số khí lí tưởng;

T là nhiệt độ tuyệt đối;

F là số Faraday;

n là số electron tham gia trong phản ứng điện cực;

a_{ox}, a_{kh} là hoạt độ các dạng oxi hoá và dạng khử;

γ_{0x}, γ_{kh} là hệ số hoạt độ cho dạng oxi hoá và dạng khử;

[ox], [kh] là nồng độ các dạng oxi hoá và dạng khử.

Đối với các dung dịch loãng $\gamma \equiv 1$, ta có:

$$E_x = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[kh]}$$

Ở 25^0C (T = 298,15K), ta có:

$$E_x = E_o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[kh]}$$

Đối với các hệ oxi hoá – khử là thanh kim loại (như Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, Cu...) nhúng vào dung dịch muối có nồng độ C_{Me} thì:

$$E_x = E_o + \frac{0,059}{n} \lg C_{Me} \qquad (3.35)$$

Nếu phép đo tiến hành với các dung dịch chứa các ion của cùng một kim loại, nhưng ở các mức độ oxi hoá – khử khác nhau, ví dụ M^{m+} và Me^{n+} (m > n), ta có:

https://tieulun.hopto.org

$$E_x = E_o + \frac{0,059}{(m-n)} \lg \frac{[Me^{m+}]}{[M^{n+}]} \qquad (3.36)$$

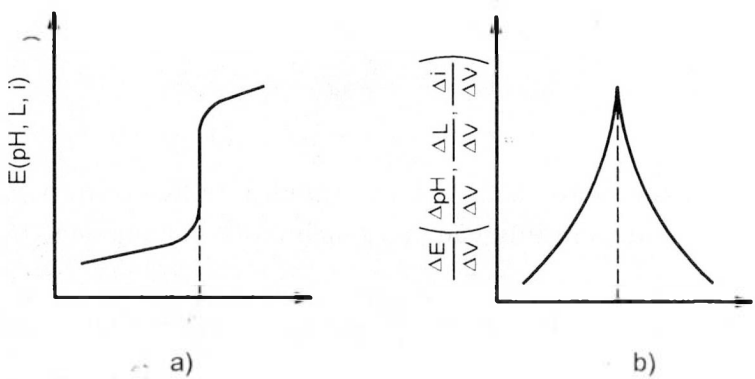
Các phương trình (3.35) và (3.36) làm cơ sở cho phương pháp đo điện thế. Có 2 cách ứng dụng các phương trình này trong Hoá học Phân tích.

– Cách thứ nhất: Đo điện thế điện cực nhúng vào dung dịch nghiên cứu. Thế điện cực này phải thay đổi phụ thuộc vào thành phần của chất phân tích trong dung dịch. Từ điện thế đo được tính nồng độ chất nghiên cứu theo các phương trình thích hợp nêu trên.

– Cách thứ hai: Phương pháp chuẩn độ đo thế

Bản chất của phương pháp: Nhúng một điện cực có thể thay đổi theo thành phần dung dịch nghiên cứu, tiến hành định phân chất nghiên cứu bằng một dung dịch chuẩn. Xây dựng đường cong chuẩn độ dạng $E = f(V_{TC})$.

Đường định phân $E = f(V_{TC})$ thể hiện ở hình 3.7.



Hình 3.7. **a. Đường định phân dạng tích phân;**
b. Đường định phân dạng vi phân.

Ở đây: E là thế; pH = –lg(H^+); L là độ dẫn điện; i là cường độ dòng điện.

https://tieulun.hopto.org

3.2.2. Thế điện cực

Việc đo thế điện cực trong quá trình phân tích đo điện thế được thực hiện bằng cách đo sức điện động của một pin galvanic. Có 2 loại điện cực:

a. Điện cực thỉ thị

Điện cực mà điện thế của nó trực tiếp hoặc gián tiếp phụ thuộc nồng độ chất nghiên cứu là điện cực chỉ thị.

Có 3 loại là điện cực chỉ thị điện cực kim loại loại một, điện cực kim loại loại hai và điện cực màng chọn lọc [xem 26].

b. Điện cực so sánh

Yêu cầu của loại điện cực so sánh: bền theo thời gian, điện thế phải lặp lại, khi có dòng điện nhỏ chạy qua thì thế không thay đổi.

Có 2 loại điện cực so sánh thường dùng là điện cực bạc clorua bạc và điện cực calomen (xem [4; 5; 26]).

c. Phương pháp đo thế điện cực [4; 5; 26]

– *Nguyên tắc:* Để đo thế điện cực, ta lắp một pin galvanic gồm một điện cực chỉ thị và một điện cực so sánh. Sức điện động của pin galvanic tạo thành:

$$E_x = E_{ss} - E_{ct} + E_{kt} \qquad (3.37)$$

Trong đó:

E_x là sức điện động của pin cần đo;

E_{ss} là điện thế của điện cực so sánh;

E_{ct} là điện thế của điện cực chỉ thị;

E_{kt} là điện thế khuếch tán (điện thế của hợp chất lỏng);

– *Thiết bị đo sức điện động của pin galvanic*

Sức điện động được đo theo nguyên lí cần dòng một chiều. Chi tiết thiết bị đo sức điện động của pin galvanic xem ở [4; 5; 26].

https://tieulun.hopto.org

– *Điện thế khuếch tán:* E_{kt} là điện thế xuất hiện ở mặt ranh giới của hai dung dịch chất điện li khác nhau hoặc hai dung dịch một chất điện li có nồng độ khác nhau. Điện thế khuếch tán xuất hiện do sự phân bố không đều nồng độ cation và anion dọc theo bề mặt ngăn cách của hai dung dịch do vận tốc khuếch tán của các ion qua mặt ngăn cách khác nhau, hay do gradien nồng độ.

Tùy thuộc điện tích của ion, độ linh động của chúng, nồng độ của dung dịch, bản chất của dung môi v.v... điện thế khuếch tán có thể thay đổi trong giới hạn rộng, từ một phần milivôn đến hàng chục milivôn hay hơn nữa.

Người ta dùng cầu muối để loại trừ ảnh hưởng của điện thế khuếch tán. Người ta dùng một dung dịch chất điện li có nồng độ lớn, có linh độ cation và anion gần bằng nhau làm cầu muối.

Ví dụ: dùng dung dịch KCl bão hoà (hay NH_4NO_3, KNO_3). Do linh độ K^+ và anion Cl^- gần bằng nhau, khuếch tán theo 2 chiều ngược nhau nên thế E_{kt} được dẫn đến giá trị tối thiểu.

Khi làm việc với các dung môi không nước, người ta dùng cầu muối là dung dịch NaI hay KSCN trong rượu.

d. Phương pháp đo điện thế trực tiếp

Phương pháp này dựa vào ứng dụng trực tiếp phương trình Nernst để tính hoạt độ hay nồng độ của ion tham gia phản ứng theo sức điện động của pin galvanic của mạch đo (hay thế điện cực). Phương pháp thường được dùng để đo pH. Ngày nay, có nhiều điện cực chọn lọc ion (chọn lọc cation và anion, xem ở [4; 5]) nên phương pháp đo điện thế trực tiếp trở nên khá phổ biến và mang tên gọi là phương pháp đo ion (hay còn gọi là ionometric method).

– Đo pH

Để đo pH người ta phải thiết lập một pin galvanic gồm một điện cực chỉ thị và một điện cực so sánh.

https://tieulun.hopto.org

Điện cực chỉ thị có thể dùng một trong 3 điện cực sau:

– Điện cực hidro;

– Điện cực quinhidron;

– Điện cực thủy tinh.

Điện cực so sánh, thường dùng điện cực calomen.

Thiết lập biểu thức tính pH_X của dung dịch cần đo:

+ Xác định pH dùng điện cực chỉ thị hiđro

Pin galvanic được dùng:

$$Pt(H_2)\ \Big|\begin{matrix}\text{Dung dịch X, } pH_X\\ \text{Dung dịch đệm, pH}\end{matrix}\Big\|\underbrace{\underset{E_j}{}\ KCl \text{ bão hoà}\ \big|Hg_2Cl_2\big|Hg}_{\text{Điện cực calomen}}$$

Thiết lập biểu thức đo pH_X của dung dịch có pH chưa biết, cần đo:

Thế của điện cực hidro:

$$E_{2H^+/H_2} = E^o_{2H^+/H_2} + \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}) \qquad (3.38)$$

Sức điện động khi trong pin galvanic chứa dung dịch X có pH_X:

$$E_X = E_p - E_{tr} = (E_{cal} + E_j) - E_{H(X)} \qquad (3.39)$$

với E_{cal} là thế của điện cực calomen;

$E_j = E_{kt}$ (thế khuếch tán giữa hai pha lỏng);

$E_{H(X)}$ là thế điện cực hidro khi nhúng vào dung dịch cần đo pH_X.

Từ (3.39), ta có:

$$E_X + E_{H(X)} = E_{cal} + E_j \qquad (3.40)$$

https://tieulun.hopto.org

Tương tự, trong trường hợp nhúng điện cực hiđro vào dung dịch đệm, ta có:

$$E_d = (E_{cal} + E_j) - E_{H(d)} \quad (3.41)$$

Từ (3.41), ta có:

$$E_d + E_{H(d)} = E_{cal} + E_j \quad (3.42)$$

Từ (3.40) và (3.42), ta có:

$$E_X + E_{H(X)} = E_d + E_{H(d)} \quad (3.43)$$

Thay biểu thức của điện cực hiđro từ (3.38) vào (3.43), ta có:

$$\frac{RT}{F}\ln(H^+)_X = (E_d - E_X) + \frac{RT}{F}\ln(H)_d \quad (3.44)$$

Chuyển sang logarit thập phân ta có:

$$\lg(H^+)_X = \frac{F(E_d - E_X)}{2,303 \cdot RT} + \lg(H^+)_d \quad (3.45)$$

Từ đó, ta có:

$$pH_X = pH_d + \frac{F(E_X - E_d)}{2,303RT} \quad (3.46)$$

Ở 25°C, (3.46) được viết dưới dạng:

$$pH_X = pH_d + \frac{(E_X - E_d)}{0,059} \quad (3.47)$$

Ở 30°C:

$$pH_X = pH_d + \frac{(E_X - E_d)}{0,060} \quad (3.48)$$

https://tieulun.hopto.org

+ Xác định pH dùng điện cực quinhiđron

Điện cực quinhiđron là điện cực platin nhúng vào hỗn hợp đồng phân tử của quinon (Q) và hiđroquinon (H_2Q) (hỗn hợp có nồng độ $C_Q = C_{H_2Q}$).

Pin galvanic được dùng:

$$Pt(Q, H_2Q) \left| \begin{matrix} \text{Dung dịch X, } pH_X \\ \text{Dung dịch đệm, } pH_đ \end{matrix} \right\| \underset{E_j}{} KCl \text{ bão hoà} \left| Hg_2Cl_2 \right| Hg$$

Phản ứng điện cực của điện cực quinhiđron:

Quinon (Q) Hiđroquinon (H_2Q) (3.49)

Hay: $Q + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Q$ (3.50)

Tương tự ta có:

$$E_X = (E_{cal} + E_j) - \left(E^\circ_{Q/H_2Q} + \frac{RT}{F} \ln(H^+)_X \right) \quad (3.51)$$

$$E_đ = (E_{cal} + E_j) - \left(E^\circ_{Q/H_2Q} + \frac{RT}{F} \ln(H^+)_đ \right) \quad (3.52)$$

Từ (3.51) và (3.52) ta có:

$$E_X + \left[E^\circ_{Q/H_2Q} + \frac{RT}{F} \ln(H^+)_X \right] = E_đ + \left[E^\circ_{Q/H_2Q} + \frac{RT}{F} \ln(H^+)_đ \right] \quad (3.53)$$

Từ đó ta có:

$$E_X + \frac{RT}{F} \ln(H^+)_X = E_đ + \frac{RT}{F} \ln (H^+)_đ \quad (3.54)$$

https://tieulun.hopto.org

$$\rightarrow \quad pH_X = pH_d + \frac{F(E_X - E_d)}{2,303.RT} \tag{3.55}$$

Ta nhận được biểu thức tính pH_X tương tự như biểu thức tính pH_X khi dùng điện cực chỉ thị là điện cực hidro (tương tự về hình thức).

+ Xác định pH dùng điện cực thủy tinh

Điện cực thủy tinh làm việc theo cơ chế trao đổi ion H^+ và ion kim loại kiềm qua màng thủy tinh.

$$M^+_{TT} + H^+_{dd} \rightleftharpoons M^+_{dd} + H^+_{TT} \tag{3.56}$$

Và

$$M^+_{dd} + H^+_{TT} \rightleftharpoons M^+_{TT} + H^+_{dd} \tag{3.57}$$

Ở đây TT là thủy tinh; dd là dung dịch.

Đây là các cân bằng thuận nghịch theo ion H^+. Ở đây chỉ có sự trao đổi ion, không có cơ chế trao đổi electron như 2 loại điện cực hidro và điện cực quinhidron.

Pin galvanic được sử dụng để đo pH:

$$\text{Đ/c thủy tinh} \left| \begin{matrix} \text{Dung dịch X, } pH_X \\ \text{Dung dịch đệm } pH_d \end{matrix} \right\| \underset{E_j}{\text{KCl bão hoà}} \left| Hg_2Cl_2 \right| Hg$$

Thế điện cực của điện cực thủy tinh:

$$E_{TT} = E^o_{TT} + \frac{RT}{F} \ln(H^+) \tag{3.58}$$

Cụ thể:

$$E_{TT(X)} = E^o_{TT} + \frac{RT}{F} \ln(H^+)_X \tag{3.59}$$

https://tieulun.hopto.org

$$E_{TT(d)} = E^{o}_{TT} + \frac{RT}{F} \ln (H^{+})_{d} \qquad (3.60)$$

• Trường hợp chuẩn hoá bằng một dung dịch đệm, ta có:

$$E_{TT(X)} = -\left[E^{o}_{TT} + \frac{RT}{F} \ln(H^{+})_{X} \right] + (E_{cal} + E_{j}) \qquad (3.61)$$

$$E_{TT(d)} = -\left[E^{o}_{TT} + \frac{RT}{F} \ln(H^{+})_{d} \right] + (E_{cal} + E_{j}) \qquad (3.62)$$

Từ (3.61) và (3.62) ta có:

$$E_{TT(X)} + \left[E^{o}_{TT} + \frac{RT}{F} \ln(H^{+})_{X} \right] = E_{d} + \left[E^{o}_{TT} + \frac{RT}{F} \ln(H^{+})_{d} \right] \qquad (3.63)$$

Chuyển sang logarit thập phân, ta có:

$$\lg(H^{+})_{X} = \frac{F(E_{d} - E_{X})}{2,303.RT} + \lg(H^{+})_{d} \qquad (3.64)$$

Và cuối cùng, ta có:

$$pH_{X} = pH_{d} + \frac{F(E_{X} - E_{d})}{2,303.RT} \qquad (3.65)$$

Trong trường hợp dùng một dung dịch đệm để chuẩn hoá, ta nhận được biểu thức tính pH_X tương tự như biểu thức tính pH_X khi dùng điện cực chỉ thị là điện cực hiđro hay điện cực quinhiđron.

Trong trường hợp đo pH trong cả hai vùng (axit và bazơ) ta nên chuẩn hoá bằng một dung dịch đệm có pH < 7 và một dung dịch đệm có pH > 7. Ví dụ, trong vùng axit có thể chuẩn hoá bằng dung dịch kali biftalat (pH = 4,01 ở 25°C) và dung dịch chuẩn natrit tetraborat (pH = 9,00, ở 25°C).

https://tieulun.hopto.org

Trong trường hợp này tính sức điện động theo phương trình:

$$E_{sdd} = a + b.pH \quad (3.66)$$

Cụ thể:

$$E_X = E_{sdd(X)} = a + b.pH_X \quad (3.67)$$

$$E_{d1} = E_{sdd(d1)} = a + b.pH_{d1} \quad (3.68)$$

$$E_{d2} = E_{sdd(d2)} = a + b.pH_{d2} \quad (3.69)$$

Từ các phương trình (3.67), (3.68) và (3.69) tổ hợp ta có:

$$pH_X = \frac{E_X - a}{b} \quad (3.70)$$

Trong (3.70), E_X là sức điện động của pin galvanic khi nhúng điện cực thủy tinh vào dung dịch X và E_{d1}, E_{d2} là sức điện động của pin galvanic khi nhúng điện cực thủy tinh vào dung dịch đệm có pH_{d1} và pH_{d2} tương ứng.

– Điện cực chọn lọc ion và phương pháp đo trực tiếp nồng độ ion

Việc chế tạo điện cực thủy tinh dùng đo pH thành công thúc đẩy việc chế tạo các điện cực màng chọn lọc cation và anion, cho phép xác định các ion này rất thuận tiện (không cần phải tách, che các ion cản trở), có độ nhạy, độ chọn lọc cao. Các điện cực này được gọi là *điện cực màng chọn lọc*.

Đầu tiên, người ta chế tạo các điện cực thủy tinh làm việc thuận nghịch với một số ion như Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Ag^+, Tl^+..., trong số này, chủ yếu dùng loại điện cực nhạy với các ion Na^+, Li^+ và Ag^+.

Trong số các điện cực màng chọn lọc, người ta chế tạo được:

https://tieulun.hopto.org

– Các điện cực thủy tinh để xác định các cation khác H^+ (bảng 3.2).

– Các điện cực với các màng lỏng (bảng 3.3).

– Các điện cực màng rắn (bảng 3.4).

– Các điện cực nhạy với chất khí (bảng 3.5).

Bảng 3.2. Các điện cực thủy tinh chọn lọc cation (xem [5], trang 215)

Cation cần xác định	Thành phần của thủy tinh, %	Các đặc trưng của độ chọn lọc	Ghi chú
Li^+	15Li_2O 25Al_2O_3 60SiO_2	$K_{Li^+, Na^+} = 3$ $K_{4^+, K^+} > 1000$	Điện cực tốt nhất đối với Li^+ khi có H^+ và Na^+
Na^+	11 Na_2O 18 Al_2O_3 71 SiO_2 10,4 Li_2O 22,6 Al_2O_3 67 SiO_2	$K_{Na^+, K^+} = 2800$ ở pH = 11 $K_{Na^+, K^+} = 300$ ở pH = 7 $K_{Na^+, K^+} = 10^5$	Phụ thuộc tuyến tính cho đến nồng độ $Na^+ = 10^{-5}$mol// Có độ chọn lọc cao đối với Na^+ các chỉ số không ổn định theo thời gian
K^+	27 Na_2O 5 Al_2O_3 68 SiO_2	$K_{K^+, Na^+} = 20$	Phụ thuộc tuyến tính cho đến nồng độ $K^+ < 10^{-4}$mol//
Ag^+	28,8 Na_2O 19,1 Al_2O_3 52,1 SiO_2 11 NaO_2 18 Al_2O_3 71 SiO_2	$K_{Ag^+, H^+} = 10^5$ $K_{Ag^+, Na^+} > 1000$	Điện cực có độ nhạy và độ chọn lọc cao so với Ag^+ nhưng các chỉ số ít ổn định; Ít chọn lọc so với Ag^+ nhưng tin cậy hơn

https://tieulun.hopto.org

Bảng 3.3. Điện cực với các màng lỏng (xem [5], trang 217)

Ion cần xác định	Khoảng nồng độ mol/l	Vùng pH tối ưu	Hệ số chọn lọc
Ca^{2+}	$10^{-0} - 10^{-5}$	6 – 8	Zn^{2+}, 3,2; Fe^{3+}, 0,8; Pb^{2+}, 0,63; Mg^{2+}, 0,014
Cl^-	$10^{-1} - 10^{-5}$	2 – 11	I^-, 17; NO_3^-, 4,2; Br^-, 16; HCO_3^-, 0,19; SO_4^{2-}, 0,14; F^-, 0,10
BF_4^-	$10^{-1} - 10^{-5}$	3 – 10	NO_3^-, 0,1; Br^-, 0,04; Ac^-, 0,004; HCO_3^-, 0,004; Cl^-, 0,001
NO_3^-	$10^{-1} - 10^{-5}$	3 – 10	I^-, 20; Br^-, 0,1; NO_2^-, 0,04; Cl^-, 0,004; SO_4^{2-}, 0,00003; CO_3^{2-}, 0,002; ClO_4^-, 1000; F^-, 0,00006.
ClO_4^-	$10^{-1} - 10^{-5}$	3 – 10	I^-, 0,012; NO_3^-, 0,0015; F^-, 0,00056; F^-, 0,00025; Cl^-, 0,00022
K^+	$10^{0} - 10^{-5}$	3 – 10	Cs^+, 1,0; NH_4^+, 0,03; H^+, 0,01; Ag^+, 0,001; Na^+, 0,002; Li^+, 0,001
$Ca^{2+} + Mg^{2+}$	$10^{0} - 10^{-8}$	5 – 8	Zn^{2+}, 3,5; Fe^{2+}, 3,5; Cu^{2+}, 3,1; Ni^{2+}, 1,35; Ba^{2+}, 0,94; Na^+, 0,015

https://tieulun.hopto.org

Bảng 3.4. Các điện cực màng rắn (xem [5], trang 221)

Ion cần xác định	Khoảng các nồng độ, M	Khoảng pH tối ưu	Các ion cản trở
Br^-	$10^0 - 5.10^{-6}$	2 – 12	Max: $[S^{2-}] = 10^{-7}$ mol/l; $[I^-] = 2,10^{-4}$ mol/l
Cd^{2+}	$10^0 - 10^{-7}$	3 – 7	Max: $[Ag^+]$, $[Hg^{2+}]$, $[Cu^{2+}] = 10^{-7}$ mol/l
Cl^-	$10^0 - 5.10^{-5}$	2 – 11	Max: $[S^{2-}] = 10^{-7}$ mol/l, các vết Br^-, I^-, CN^- không cản trở.
Cu^{2+}	$10^0 - 10^{-7}$	3 – 7	Max: $[S^{2-}]$, $[Ag^+]$, $[Hg^{2+}] = 10^{-7}$ mol/l ở lượng lớn Cl^-, Br^-, Fe^{3+}, Cd^{2+} cản trở.
CN^-	$10^0 - 10^{-8}$	11 – 13	Max: $[S^{2-}] = 10^{-7}$ mol/l; $[I^-] = 0,1[CN]$ $[Br^-] = 5.10^{-2}[CN^-]$; $[Cl^-] = 10^{-5}[CN^-]$
F^-	$10^0 - 10^{-6}$	5 – 8	Max: $[OH^-] = 0.1[F^-]$
I^-	$10^0 - 2.10^{-7}$	3 – 12	Max: $[S^{2-}] = 10^{-7}$ mol/l

https://tieulun.hopto.org

Ion cần xác định	Khoảng các nồng độ, M	Khoảng pH tối ưu	Các ion cản trở
Pb^{2+}	$10^0 - 10^{-7}$	4 – 7	Max: $[Ag^+], [Hg^{2+}], [Cu^{2+}] = 10^{-7}$ mol/l ở các lượng lớn Cd^{2+} và Fe^{3+} cản trở
Ag^+	$10^0 - 10^{-7}$	2 – 9	Max: $[Hg^{2+}] = 10^{-7}$ mol/l
S^{2-}	$10^0 - 10^{-7}$	13 – 14	Max: $[Hg^{2+}] = 10^{-7}$ mol/l
Na^+	$10^0 - 10^{-6}$	9 – 10	Các hệ số chọn lọc: Li^+, 0,002; K^+, 0,001; Rb^+, 0,00003; Cs^+, 0,0015; NH_4^+, 0,00003; Tl^+, 0,0002; Ag^+, 350; H^+; 100
SCN^-	$10^0 - 5.10^{-6}$	2 – 12	Max: $[OH^-] = [SCN^-]$; $[Br^-] = 0,003[SCN^-]$; $[Cl^-] = 20[SCN^-]$; $[NH_3] = 0,13[SCN^-]$; $[S_2O_3^{2-}] = 0,01[SCN^-]$; $[CN^-] = 0,07[SCN^-]$; $[I^-], [S^{2-}] = 10^{-7}$ mol/l

https://tieulun.hopto.org

Bảng 3.5. Một số hệ điện cực nhạy với chất khí

Các chất cần xác định	Các chất khuếch tán	Các cân bằng ở trong dung dịch bên trong	Ion mà điện cực nhạy với nó
NH_3 hay NH_4^+	NH_3	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $xNH_3 + M^{n+} \rightleftharpoons M(NH_3)_x^{n+}$	H^+ $M = Ag^+$, Cd^{2+}, Cu^{2+}
SO_2, H_2SO_3 hay SO_3^{2-}	SO_2	$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	H^+
NO_2^-, NO_2	$NO_2 + NO$	$2NO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + NO_2^- + 2H^+$	H^+, NO_3^-
S^{2-}, HS^-, H_2S^-	H_2S	$H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + 2H_3O^+$	S^{2-}
CN^-, HCN	HCN	$2HCN + Ag^+ \rightarrow Ag(CN)_2^- + 2H^+$	Ag^+
F^-, HF	HF	$HF \rightarrow H^+ + F^-$	F^-
HAc, Ac^-	HAc	$HAc \rightarrow H^+ + Ac^-$	H^+
HCO_3^-, CO_3^{2-}	CO_2	$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	H^+
X_2, OX^-, X^- ($X = Cl^-, Br^-, I^-$)	X_2 hay HX	$X_2 + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + XO^- + X^-$	H^+, X^-

e. Phương pháp chuẩn độ điện thế

Trong phương pháp này điểm tương đương được thực hiện bằng cách đo điện thế của dung dịch phân tích trong quá trình điện phân (Phải có ít nhất một cấu tử tham gia phản ứng định phân tham gia quá trình điện cực). Các phản ứng dùng cho phương pháp chuẩn độ điện thế phải có vận tốc đủ lớn, xảy ra cho đến cùng v.v...

https://tieulun.hopto.org

Mạch đo gồm 1 điện cực chỉ thị, dung dịch phân tích, 1 điện cực so sánh (thường dùng điện cực calomen, hay điện cực bạc, clorua bạc).

Đường định phân tích phân E = $f(V_{TC})$, vi phân $\Delta E/\Delta V = f(V_{TC})$ xem hình 3.6, a và b.

Trong phương pháp chuẩn độ điện thế, người ta cũng dùng 4 loại phản ứng thông thường: phản ứng axit – bazơ, phản ứng oxi hoá – khử, phản ứng tạo phức và phản ứng tạo hợp chất ít tan.

Sau đây ta xét từng loại phản ứng trong chuẩn độ điện thế.

– Chuẩn độ điện thế theo phản ứng axit – bazơ

Điện cực chỉ thị là điện cực thủy tinh. Có thể dùng điện cực quinhidron hay điện cực hiđro.

Điện cực so sánh là điện cực calomen hay điện cực bạc, clorua bạc.

– Chuẩn độ điện thế theo phản ứng oxi hoá – khử

– Điện cực chỉ thị là kim loại quý nhúng vào dung dịch oxi hoá – khử (ví dụ dây Pt, bản Pt). Điện cực chỉ thị có thể là điện cực kim loại loại một thuận nghịch, bền và tốc độ phản hồi đủ lớn.

Điện cực so sánh là điện cực calomen hay điện cực bạc, clorua bạc.

Đường định phân được xây dựng theo toạ độ E = $f(V_{TC})$; $\Delta E/\Delta V = f(V_{TC})$ hoặc pM = $f(V_{TC})$.

– Chuẩn độ điện thế dùng phản ứng tạo hợp chất ít tan

Điện cực chỉ thị là điện cực kim loại hay điện cực chọn lọc ion. Điện cực so sánh là điện cực calomen hoặc điện cực bạc, clorua bạc. Các điện cực này phải nhạy với ion cần xác định hoặc với thuốc thử kết tủa.

Thường dùng phương pháp này để chuẩn độ các cation Ag^+, Hg_2^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}..., các anion: Cl^-, Br^-, I^-...; có thể xác định các

https://tieulun.hopto.org

halogenua trong hỗn hợp mà không cần phải tách chúng (chuẩn độ phân đoạn).

– Chuẩn độ điện thế theo phản ứng tạo phức complexonat [26]

Điện cực chỉ thị là điện cực kim loại, ví dụ định phân muối Cu^{2+} dùng điện cực Cu. Có thể dùng các điện cực chọn lọc ion làm điện cực chỉ thị. Dung dịch chuẩn là dung dịch EDTA. Điện cực so sánh là điện cực calomen.

Để định phân theo phương pháp complexon, người ta có thể dùng loại điện cực chỉ thị vạn năng Hg/HgY^{2-} hay $Au(Hg)/HgY^{2-}$ trong đó Au(Hg) là hỗn hống vàng, HgY^{2-} là ion thủy ngân complexon.

Ví dụ: định phân ion Ca^{2+} có thể lắp mạch pin galvanic:

$$\underset{\text{điện cực calomen}}{Hg|Hg_2Cl_2\ KCl}|Ca^{2+},\ \underset{\text{điện cực chỉ thị}}{HgY^{2-}(10^{-4})|Hg}$$

$$HgY^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Y^{4-} \left(\beta_{HgY^{2-}} = 10^{21,8}\right)$$

Điện cực Hg được xác định theo phương trình:

$$E_{Hg^{2+}/Hg} = E^0_{Hg^{2+}/Hg} + 0,029 \lg\left[Hg^{2+}\right] \text{ (ở } 25^0C) \qquad (1)$$

$$\text{Hay: } E_{Hg^{2+}/Hg} = E^0_{Hg^{2+}/Hg} + 0,029 \lg \frac{\left[HgY^{2-}\right]}{\left[Y^{4-}\right] \cdot \beta_{HgY^{2-}}} \qquad (2)$$

Khi định phân ion Ca^{2+} theo phương trình chuẩn độ complexon sẽ tạo thành complexonat canxi CaY^{2-} với hằng số bền:

https://tieulun.hopto.org

$$\beta_{CaY^{2-}} = \frac{\left[CaY^{2-}\right]}{\left[Ca^{2+}\right]\left[Y^{4-}\right]} \qquad (3)$$

Từ (2) tính $\left[Y^{4-}\right]$ và thay vào (1) ta có:

$$E_{Hg^{2+}/Hg} = E^0_{Hg^{2+}/Hg} + 0,029\lg\frac{[HgY^{2-}]\beta_{CaY^{2-}}}{[Y^{4-}]\beta_{HgY^{2-}}} + 0,029\lg[Ca^{2+}] \quad (4)$$

Nồng độ các ion HgY^{2-} và CaY^{2-} tại gần điểm tương đương thay đổi không đáng kể, do đó tổng số hai số hạng đầu có thể xem như không đổi, ta có thể viết:

$$E_{Hg^{2+}/Hg} = Const + 0,029\lg\left[Ca^{2+}\right] \qquad (5)$$

(5) cho thấy: Thế điện cực HgY^{2-}/Hg phụ thuộc vào nồng độ ion Ca^{2+}, nghĩa là điện cực làm việc thuận nghịch với ion Ca^{2+}.

Nhờ bản chất điện cực này ta có thể xác định bất kì ion kim loại nào có thể tạo complexonat bền với Y^{4-} $\left(\beta_{MeY^{2-}} < \beta_{HgY^{2-}}\right)$. Ví dụ: có thể chuẩn độ các ion Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}... ($\beta_{MeY^{2-}} < \beta_{HgY^{2-}}(10^{21,8})$).

e. Ứng dụng chung của phương pháp đo điện thế

Cả 2 phương pháp: phương pháp đo điện thế trực tiếp và phương pháp chuẩn độ điện thế đều có ứng dụng rộng rãi trong thực hành phân tích.

– Phương pháp đo điện thế trực tiếp dùng để xác định pH dùng điện cực thủy tinh, xác định một số ion khác dùng điện cực chọn lọc ion (Chuẩn độ nhiều cation, anion, xem các bảng 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 và 3.5).

https://tieulun.hopto.org

Điện cực chọn lọc canxi có vai trò quan trọng trong các nghiên cứu về y – sinh lí học, y học điều trị (ion canxi có ảnh hưởng đến nhiều hoạt động của hệ thần kinh, chức năng men trong cơ thể v.v...).

– Phương pháp chuẩn độ điện thế áp dụng cho 4 loại phản ứng (axit – bazơ, oxi hoá – khử, tạo phức, tạo hợp chất ít tan) cho phép tăng độ nhạy, độ chính xác các phương pháp phân tích thể tích. Có thể chuẩn độ các dung dịch đục, dung dịch có màu thẫm, chuẩn độ trong dung môi không nước. Nhờ độ nhạy và độ chọn lọc cao nên có thể định phân các dung dịch loãng, xác định được các hỗn hợp phức tạp, tự động hoá được quá trình phân tích.

3.3. Phương pháp phân tích cực phổ (phân tích Vôn – Ampe) [4; 5; 26]

3.3.1. Cơ sở của phương pháp

Phương pháp phân tích cực phổ hay phương pháp phân tích Vôn – Ampe là phương pháp dựa vào việc nghiên cứu đường cong Vôn – Ampe (đường cong phân cực) biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ dòng điện vào điện thế khi điện phân đặc biệt, trong đó có một điện cực có điện tích bề mặt bé (vi điện cực). Quá trình khử (hay oxi hoá) các ion chủ yếu xảy ra trên vi điện cực. Xây dựng đồ thị I = f(E) (I là cường độ dòng điện chạy qua mạch, E là điện thế đặt vào 2 cực của bình điện phân). Đây là đường cong Vôn – Ampe.

Năm 1922, nhà bác học Tiệp Khắc Heivropsky đã phát minh ra phương pháp này, đưa việc ứng dụng đường cong phân cực vào mục đích phân tích. Năm 1959, Heivropsky, do phát minh quan trọng này đã được nhận giải thưởng Nobel về hoá học.

https://tieulun.hopto.org

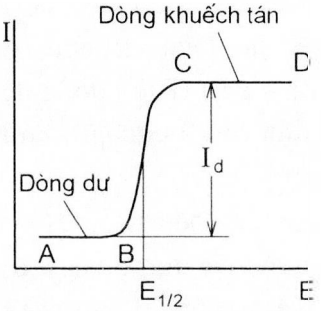
Phương pháp Vôn – Ampe dựa trên quá trình điện phân với điện cực giọt Hg; ngày nay thường được gọi là phương pháp cực phổ.

Dùng phương pháp này, người ta có thể xác định nhiều ion vô cơ, hữu cơ. Quá trình phân tích có thể được tiến hành trong môi trường nước và trong môi trường không nước. Phép phân tích có độ nhạy, độ chọn lọc và độ chính xác rất cao.

Ngoài dòng khuếch tán cần đo, còn có dòng điện dịch chuyển; dòng này cản trở việc đo dòng khuếch tán (đặc trưng cho ion nghiên cứu) nên phải được loại trừ bằng cách đưa vào dung dịch phân tích một lượng chất điện li trơ (không tham gia phản ứng điện cực) có nồng độ lớn hơn nồng độ chất nghiên cứu nhiều lần. Cation của chất điện li nền sẽ chắn tác dụng của điện trường đối với các ion sẽ làm giảm sự dịch chuyển các ion do điện trường và dòng dịch chuyển thực tế bằng không.

Trong quá trình điện phân, ngoài dòng khuếch tán I_d liên quan đến quá trình khử của ion kim loại còn có các thành phần khác không liên quan đến quá trình điện cực gọi là dòng không Faraday (dòng dư).

Đường biểu diễn sóng cực phổ I = f(E) có dạng ở hình 3.8.



Hình 3.8. **Sóng cực phổ**

https://tieulun.hopto.org

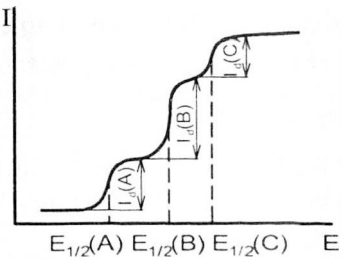
– *Điện thế nửa sóng (bán sóng) và phương trình sóng cực phổ:*

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Id - I}{I}$$

$E_{1/2}$ là thế nửa sóng (thế bán sóng).

$E_{1/2}$ chỉ phụ thuộc nhiệt độ và không phụ thuộc cường độ dòng điện, do đó $E_{1/2}$ không phụ thuộc nồng độ ion bị khử. Do vậy $E_{1/2}$ chỉ phụ thuộc bản chất ion kim loại bị khử, đặc trưng định tính cho ion kim loại trong nền cực phổ đã chọn. Việc xác định $E_{1/2}$ là cơ sở của phương pháp phân tích cực phổ định tính.

Trên hình 3.9 biểu diễn dạng đường cong I = f(E) của hỗn hợp 3 chất A, B, C có $E_{1/2}$ đã khác nhau (với cực phổ cổ điển thì $E_{1/2}$ phải khác nhau lớn hơn 100mV).



Hình 3.9. **Sóng cực phổ của 3 chất A, B, C**

– *Các cực đại trên sóng cực phổ*

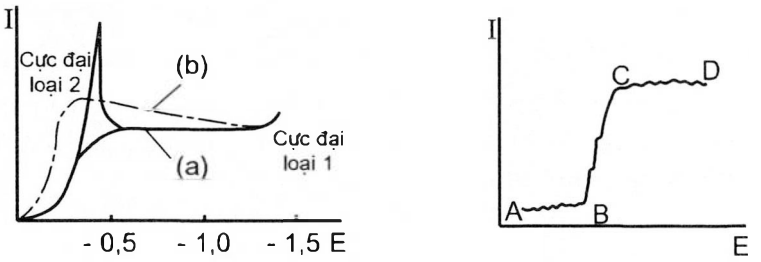
Có 2 loại cực đại: cực đại loại 1 và cực đại loại 2. Việc xuất hiện các cực đại có liên quan đến các hiện tượng động lực học khi tạo giọt Hg do hiện tượng hấp phụ của các ion trên bề mặt điện cực.

https://tieulun.hopto.org

Để giảm các cực đại trên sóng cực phổ, người ta thường đưa vào dung dịch phân tích các chất hoạt động bề mặt như gelatin, aga–aga v.v...

Hình 3.10 (a) biểu diễn các sóng cực phổ khi xuất hiện các cực đại.

Hình 3.10 (b) hiện tượng mấp mô (đoạn AB và CD) có liên quan đến chu kì tạo giọt Hg. Hiện tượng mấp mô này gây khó khăn cho việc phân tích các chất ở nồng độ bé.



Hình 3.10. **(a) Các cực trị trên sóng cực phổ;**
(b) Dạng sóng cực phổ thực có dạng mấp mô.

– Phương trình Inkovitch

Phương trình Inkovitch liên hệ cường độ dòng khuếch tán I_d với nồng độ ion kim loại C_M và các đại lượng khác có dạng:

$$I_d = 605Z.D^{1/2}.m^{2/3}.t^{1/6}.C_M \qquad (3.71)$$

Trong đó:

Z là điện tích ion kim loại;

D là hệ số khuếch tán ($cm^2.s^{-1}$);

m là khối lượng giọt Hg chảy ra từ mao quản (g/s);

t là thời gian tạo giọt Hg (S).

Trong phân tích cực phổ, m, t thường được gọi là đặc trưng mao quản, có thể xác định bằng thực nghiệm.

https://tieulun.hopto.org

Trong điều kiện thực nghiệm, có thể duy trì để D, m, t không thay đổi, do đó:

$$I_d = K.C_M \qquad (3.72)$$

Phương trình (3.72) cho thấy: Dòng khuếch tán I_d phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ dung dịch chất nghiên cứu. Phương trình (3.72) là cơ sở cho phép phân tích cực phổ định lượng.

3.3.2. Thiết bị phân tích cực phổ (chi tiết xem [4; 5; 26])

3.3.3. Các phương pháp Vôn – Ampe trực tiếp

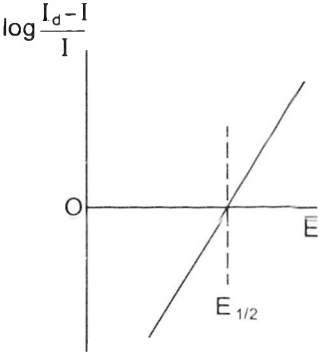
a. Điện thế $E_{1/2}$ và phân tích cực phổ định tính

$E_{1/2}$ là đặc trưng định tính của chất nghiên cứu (dùng phương pháp đồ thị, hình 3.11).

Theo phương trình $E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(I_d - I)}{I}$

Từ $E_{1/2}$ xác định được, tìm trong sách tra cứu (hay phổ chuẩn), ta xác định được nguyên tố hoặc hợp chất nghiên cứu.

Thường thì người ta dùng kết quả này để chọn nền cực phổ cho việc tiến hành phân tích định lượng, tránh được các nguyên tố, hợp chất cản trở.



Hình 3.11. **Xác định thế $E_{1/2}$ bằng đồ thị.**

https://tieulun.hopto.org

b. Phương pháp cực phổ dòng một chiều

Phương pháp cực phổ dòng một chiều (phương pháp cực phổ cổ điển) được ứng dụng khá rộng rãi dựa vào phương trình:

$$I_d = K.C_M \qquad (3.73)$$

Có 4 phương pháp:

– *Phương pháp đường chuẩn:* Chuẩn bị một dãy dung dịch chuẩn, xây dựng độ thị chuẩn $I_d = f(C_{T(}$), sau khi xử lí thống kê có dạng:

$$I_d = (a \pm \varepsilon a) + (b \pm \varepsilon b) \cdot C_M \qquad (3.74)$$

Đo $I_{d(X)}$ của mẫu nghiên cứu (trong cùng điều kiện thực nghiệm) như đường chuẩn, thay $I_{d(X)}$ vào phương trình (3.78) ta tìm được $C_{M(X)}$.

– *Phương pháp một mẫu chuẩn:*

Nếu gọi h_X, h_{ch} là chiều cao sóng cực phổ (dòng I_d) ta xác định $C_{M(X)}$ theo phương trình sau:

$$C_X = C_{ch} \cdot \frac{h_X}{h_{ch}} \qquad (3.75)$$

– *Phương pháp thêm*

Do $$C_X = K.C_X \qquad (3.76)$$

Ta thêm vào dung dịch nghiên cứu một lượng dung dịch chuẩn C_{ch}, đo dòng khuếch tán được I_{X+ch}

$$I_{X+ch} = K(C_X + C_{ch}) \qquad (3.77)$$

Từ (3.76), (3.77) ta có:

$$C_X = C_{ch} \cdot \frac{I_X}{(I_{X+ch} - I_X)} \qquad (3.78)$$

– *Phương pháp đường thẳng khi dùng một dãy dung dịch chuẩn*

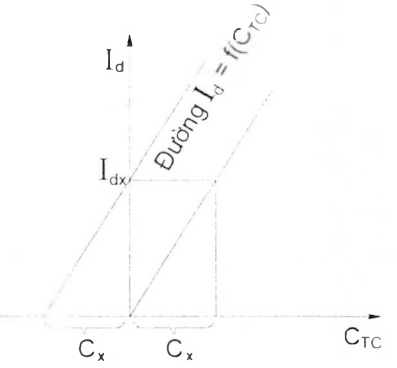
https://tieulun.hopto.org

Thêm vào Vml dung dịch nghiên cứu lần lượt C_1, C_2,... C_n dung dịch chuẩn. Sau đó đo các dòng khuếch tán thu được.

Ta có:

$$I_{d(X)}, I_{d(X+C_1)}, I_{d(X+C_2)}, ..., I_{d(X+C_n)}$$

Xây dựng đồ thị $I_d = f(C_{TC})$, xác định C_X theo đồ thị hình 3.12:



Hình 3.12. **Xác định C_X bằng phương pháp thêm dãy dung dịch chuẩn (C_1, C_2..., C_n).**

c. Phương pháp đo vi phân

Phương pháp cải tiến của phương pháp cực phổ dòng một chiều nhằm tăng độ chọn lọc của phương pháp phân tích cực phổ.

Thay cho đường cong I = f(E) dùng đường cong $\frac{dI}{dE} = f(E)$

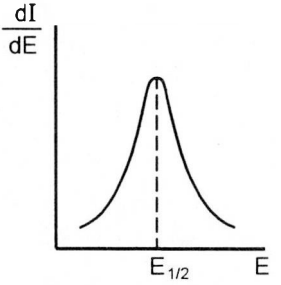
Từ phương trình: $E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(I_d - I)}{I}$, sau lúc biến đổi (xem [4; 5; 26]), ta có phương trình:

$$\frac{dI}{dE_{(E=E_{1/2})}} = \frac{KI_d}{(1+1)^2} = \frac{nF}{4RT} I_d \qquad (3.79)$$

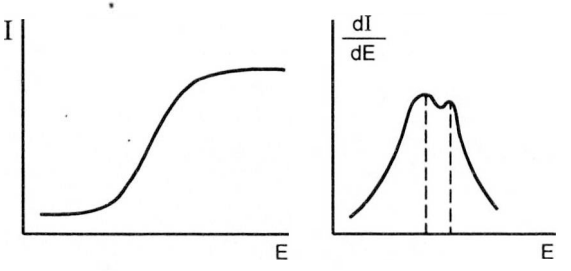
https://tieulun.hopto.org

Từ (3.79) ta thấy: cực trị tỉ lệ thuận với I_d, tức $\left(\frac{dI}{dE}\right)_{max}$ tỉ lệ thuận với C_M. Giá trị tung độ của cực trị trên đường cong $\left(\frac{dI}{dE}\right)$ dùng để xây dựng đồ thị chuẩn, để xác định $C_{M(X)}$.

Với phương pháp đo cực phổ vi phân ta có thể xác định các hợp chất có điện thế bán sóng $E_{1/2}$ khá gần nhau mà không cần tách chúng khỏi nhau (hình 3.13).



Hình 3.13. **Cực phổ đo vi phân**



a) Đường tích phân b) Đường vi phân

Hình 3.14. **Cực phổ đồ dung dịch $Pb(NO_3)_2$ và $TlNO_3$ trong nền KNO_3**

https://tieulun.hopto.org

Như vậy, phương pháp cực phổ vi phân có năng suất phân giải cao hơn phương pháp cực phổ thường.

d. Cực phổ dòng xoay chiều [26]

Chi tiết phương pháp này có thể xem ở [5; 26].

Phương pháp dòng xoay chiều cho kết quả tốt với các chất có hoá trị lớn với các phản ứng thuận nghịch. Trong các trường hợp này, cường độ dòng của pic lớn hơn, pic nhọn hơn nên dễ phân tích hơn. Phương pháp cực phổ dòng xoay chiều có độ nhạy lớn hơn, độ chọn lọc tốt hơn phương pháp cực phổ thường. Khi lựa chọn pha thích hợp, người ta có thể xác định chất đến 10^{-8} mol/l. Thời gian phân tích giảm có thể thực hiện việc quét thế nhanh điện áp dòng một chiều.

e. Cực phổ xung [5; 26]

Trong cực phổ dòng một chiều, chính thành phần dòng tụ điện đã che lấp dòng Faraday khi giá trị dòng Faraday bé, vì thế chính dòng tụ điện đã hạn chế độ nhạy của phương pháp cực phổ dòng một chiều. Việc tách dòng Faraday khỏi dòng điện chung chạy qua bình điện phân là biện pháp tăng độ nhạy của phương pháp Vôn – Ampe. Cực phổ xung vi phân là biện pháp nhằm tách dòng Faraday khỏi dòng tụ điện. Đặc điểm của biện pháp này là sẽ phân cực hoá điện cực chỉ thị (cực giọt thủy ngân) bằng các xung điện trong thời gian thích hợp.

Chi tiết về phương pháp này xem ở [5; 26].

f. Phương pháp Vôn – Ampe quét thế nhanh [26]

Người ta có thể tránh dạng xung của dòng điện cũng như rút ngắn thời gian đo nếu thời gian quét thế nằm gọn trong thời gian tồn tại của giọt Hg. Tốt nhất là thực hiện việc quét thế ở cuối giai đoạn tồn tại của một giọt Hg, là lúc diện tích bề mặt của cực hầu như không thay đổi. Vì thời gian tương ứng với

https://tieulun.hopto.org

trạng thái này rất ngắn nên việc quét thế cũng như việc ghi dòng điện phải thực hiện hết sức nhanh để đáp ứng được sự thay đổi cường độ dòng trong quá trình phân cực.

Việc quét thế và ghi nhanh tín hiệu cực phổ đồ gói gọn trong thời gian tồn tại một giọt Hg mở ra điều kiện mới để quan sát quá trình điện cực và ứng dụng vào phân tích.

Đây là cơ sở để mở ra một ngành mới của phương pháp cực phổ, đó là phương pháp Vôn – Ampe quét thế tuyến tính.

g. Phương pháp Vôn – Ampe ngược [4; 5; 26]

Phương pháp Vôn – Ampe ngược có hai giai đoạn:

– Điện phân làm giàu sơ bộ ở thế âm hơn điện thế khử ion kim loại tương ứng.

– Sau đó hoà tan điện hoá trong quá trình phân cực tuyến tính ở điện thế dương hơn.

Phương pháp Vôn – Ampe ngược được dùng để phân tích các dung dịch có nồng độ rất nhỏ (10^{-9}mol/l, hoặc thấp hơn).

Đây là phương pháp nhạy nhất trong các phương pháp phân tích điện hoá. Độ nhạy của phương pháp này có thể so sánh với phương pháp phân tích kích hoạt.

Thời gian điện phân tích góp có thể kéo dài đến 1 giờ.

3.4. Phương pháp chuẩn độ Ampe [4; 5]

3.4.1. Đường định phân chuẩn độ Ampe

Đường cong chuẩn độ Ampe được xây dựng theo toạ độ $i_d = f(V_{TC})$. Dùng điện cực giọt Hg làm điện cực chỉ thị.

3.4.2. Các loại phản ứng dùng trong chuẩn độ Ampe

Trong phép chuẩn độ Ampe, người ta thường dùng phản ứng oxi hoá – khử, phản ứng tạo hợp chất ít tan, phản ứng tạo phức. Các phản ứng xảy ra hoàn toàn và nhanh.

https://tieulun.hopto.org

3.4.3. Định phân với hai điện cực chỉ thị (định phân đến điểm "chết")

Chi tiết phương pháp này xem ở [4; 5; 26].

Xét một ví dụ cụ thể của phép chuẩn độ Ampe:

a. Dùng các phản ứng tạo hợp chất ít tan

Ví dụ 1: Chuẩn độ dung dịch Pb^{2+} bằng dung dịch chuẩn Na_2SO_4.

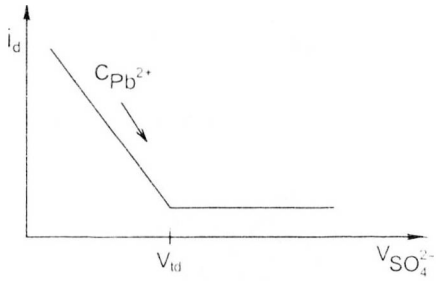
– Phản ứng chuẩn độ: $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4\downarrow$

– Phản ứng điện hoá trên điện cực giọt Hg:

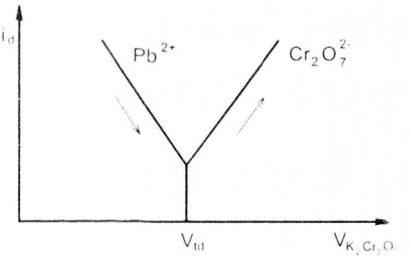
$$Pb^{2+} + 2e + Hg \rightleftharpoons Pb(Hg)$$

$$i_d = K_{Pb^{2+}} . C_{Pb^{2+}}$$

Đường cong chuẩn độ ở hình 3.15 (a):



Hình 3.15 (a)



Hình 3.15 (b)

Ví dụ 2: Chuẩn độ Pb^{2+} bằng dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$.

– Phản ứng chuẩn độ:

$$2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2PbCrO_4\downarrow + 2H^+$$

– Hai phản ứng điện hoá:

$$Pb^{2+} + 2e + Hg \rightleftharpoons Pb(Hg) \qquad (1)$$

https://tieulun.hopto.org

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (2)$$

$$i_{d1} = K_{Pb^{2+}}.C_{Pb^{2+}} \quad (3)$$

$$i_{d2} = K_{Cr_2O_7^{2-}}.C_{Cr_2O_7^{2-}} \quad (4)$$

Đường cong chuẩn độ Ampe hình 3.15 (b).

Ví dụ 3: Chuẩn độ ion Ba^{2+} bằng dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$.

– Phản ứng chuẩn độ:

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2BaCrO_4\downarrow + 2H^+ \quad (1)$$

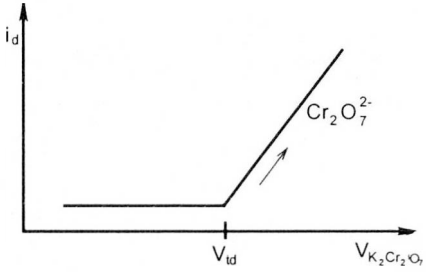
Bicromat Cromat

– Phản ứng điện hoá:

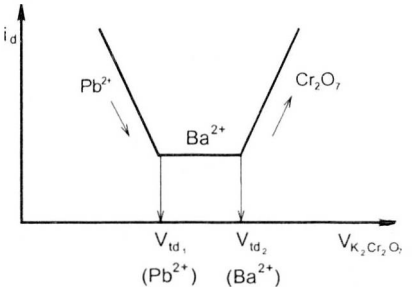
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (2)$$

$$i_d = K_{Cr_2O_7^{2-}}.C_{Cr_2O_7^{2-}} \quad (3)$$

Đường cong chuẩn độ Ampe hình 3.15(c).



Hình 3.15 (c)



Hình 3.15 (d)

Ví dụ 4: Chuẩn độ hỗn hợp 2 ion Pb^{2+}, Ba^{2+} bằng dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$.

https://tieulun.hopto.org

$$2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2PbCrO_4\downarrow + 2H^+ \quad (1)$$

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2BaCrO_4\downarrow + 2H^+ \quad (2)$$

– Các phản ứng điện hoá:

$$Pb^{2+} + 2e + Hg \rightleftharpoons Pb(Hg) \quad (3)$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (4)$$

$$i_{d_1} = K_{Pb^{2+}} \cdot C_{Pb^{2+}} \quad (5)$$

$$i_{d_2} = K_{Cr_2O_7^{2-}} . C_{Cr_2O_7^{2-}} \quad (6)$$

Đường cong chuẩn độ Ampe ở hình 3.15 (d).

b. Dùng phản ứng oxi hoá – khử

Ví dụ 5: Chuẩn độ ion Ti^{3+} bằng dung dịch chuẩn $Ce(SO_4)_2$. Phản ứng điện hoá trong trường hợp này vừa xảy ra trên catot (cho dòng i_d (a)) và trên anot (cho dòng i_d(a)).

– Phản ứng chuẩn độ:

$$Ce^{4+} + Ti^{3+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Ti^{4+} \quad (1)$$

– Phản ứng điện hoá ở catot:

$$Ce^{4+} + 1e \rightleftharpoons Ce^{3+} \quad (2)$$

$$id(c) = K_{Ce^{4+}} . C_{Ce^{4+}} \quad (3)$$

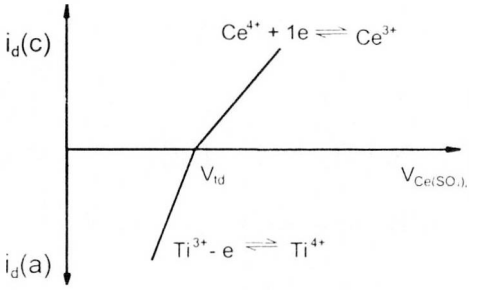
– Phản ứng điện hoá xảy ra ở anot:

$$Ti^{3+} - e \rightleftharpoons Ti^{4+} \quad (4)$$

Đường cong chuẩn độ Ampe ở hình 3.15 (e).

https://tieulun.hopto.org

Đường cong chuẩn độ Ampe ở hình 3.15 (e).



Hình 3.15 (e)

Ví dụ 6: Chuẩn độ KI bằng dung dịch chuẩn Na_2AsO_4.

– Phản ứng chuẩn độ:

$$AsO_4^{3-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons AsO_2^- + 2H_2O \quad (1)$$

$$2I^- - 2e \rightleftharpoons I_2 \quad (2)$$

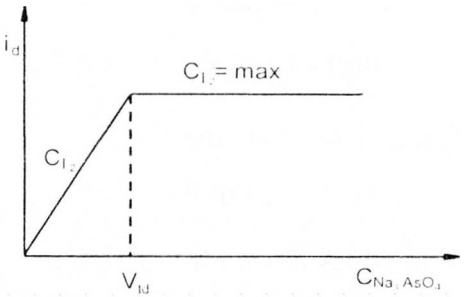
$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 4H^+ \rightleftharpoons AsO_2^- + I_2 + 2H_2O \quad (3)$$

– Phản ứng điện hoá:

$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^- \quad (4)$$

$$i_d = K_{I_2}.C_{I_2} \quad (5)$$

Đường cong chuẩn độ Ampe ở hình 3.15 (f).



Hình 3.15 (f)

https://tieulun.hopto.org

c. Dùng phản ứng tạo phức

Ví dụ 7: Chuẩn độ Al^{3+} bằng dung dịch chuẩn NaF.

Phức AlF_6^{3-} có hằng số bền cao hơn phức FeF_6^{3-} (ion Fe^{3+} đưa vào làm chỉ thị).

– Các phản ứng chuẩn độ:

$$Al^{3+} + 6F^- \rightleftharpoons AlF_6^{3-} \qquad (1),\ \beta_{AlF_6^{3-}}$$

$$Fe^{3+} + 6F^- \rightleftharpoons FeF_6^{3-} \qquad (2),\ \beta_{FeF_6^{3-}}$$

$$\beta_{AlF_6^{3-}} >> \beta_{FeF_6^{3-}}$$

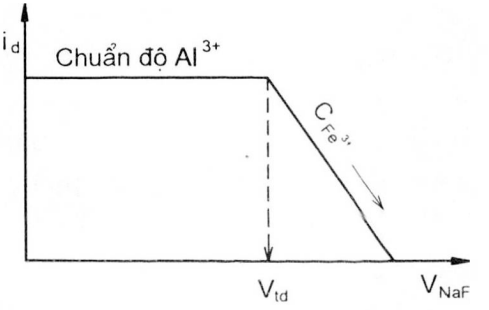
Do trong hệ Na^+, F^-, Al^{3+}, AlF_6^{3-} đều không phải là chất điện hoạt, trong trường hợp này ion Fe^{3+} được đưa vào dung dịch định phân dùng làm chỉ thị điện hoá.

– Phản ứng điện hoá:

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad (3)$$

$$i_d = K_{Fe^{3+}} . C_{Fe^{3+}} \qquad (4)$$

Đường cong chuẩn độ Ampe dẫn ra ở hình 3.15(g).



Hình 3.15 (g)

https://tieulun.hopto.org

d. Ứng dụng chung của phương pháp phân tích cực phổ (phương pháp Vôn – Ampe)

Phương pháp phân tích cực phổ (phương pháp Vôn – Ampe) được ứng dụng rộng rãi để xác định nhiều hợp chất vô cơ, hữu cơ và các hỗn hợp của chúng. Phương pháp được dùng phân tích nhiều ion kim loại như Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Sn, Zn, Fe, Bi, U, V và các kim loại khác trong nhiều đối tượng phân tích khác nhau. Phương pháp có độ nhạy, độ chọn lọc, độ tin cậy cao. Khi các hợp chất có điện thế $E_{1/2}$ khác nhau đủ lớn (thường $\Delta E_{1/2} \geq 100mV$), ta có thể đồng thời xác định nhiều hợp chất trong cùng một dung dịch mà không cần tách chúng ra khỏi nhau. Máy phân tích Vôn – Ampe đa chức năng cho phép xác định đồng thời 8 hợp chất trong cùng một dung dịch mà không cần tách trước chúng ra khỏi nhau; đây là phương pháp được tự động hoá.

Phương pháp Vôn – Ampe cũng được ứng dụng có hiệu quả để xác định các hợp chất vô cơ, hữu cơ trong các sản phẩm sinh học quan trọng như máu, mỡ, các sản phẩm sữa, nước uống, v.v...

Dùng phương pháp chuẩn độ Ampe có thể xác định các ion kim loại các anion, các hợp chất hữu cơ trong các sản phẩm thiên nhiên, công nghiệp, thực phẩm, luyện kim, hoá chất, v.v... (dùng các phản ứng tạo hợp chất ít tan, oxi hoá – khử, tạo phức).

Dùng các thuốc thử hữu cơ trong phép chuẩn độ Ampe cho phép tăng độ nhạy, độ chọn lọc của phép phân tích, xác định nhanh ở nồng độ bé (10^{-5}mol/l hoặc nhỏ hơn).

Phương pháp cực phổ cổ điển có sai số cỡ ±2% (nồng độ khoảng 10^{-3}–10^{-4} mol/l) và sai số cỡ ±5% (các dung dịch loãng hơn).

https://tieulun.hopto.org

Phương pháp chuẩn độ Ampe cho độ chính xác, độ nhạy cao, thiết bị không phức tạp, đặc biệt khi chuẩn độ với 2 điện cực chỉ thị.

3.5. Phương pháp phân tích điện phân, đo điện lượng

3.5.1. Định luật điện phân [4; 5; 26]

Điện phân là quá trình phân hủy các chất dưới tác dụng của dòng điện một chiều.

Trên catot (nối với cực âm của nguồn điện) xảy ra sự khử.

Trên anot (nối với cực dương của nguồn điện) xảy ra sự oxi hoá. Trên catot chất oxi hoá nào có thế oxi hoá – khử dương hơn thì bị khử trước; còn trên anot, ngược lại, chất nào có thế oxi hoá khử bé hơn sẽ bị oxi hoá trước.

Các định luật cơ bản về sự điện phân mang tên Faraday:

– Khối lượng các chất thoát ra trên điện cực tỉ lệ với lượng điện chạy qua dung dịch.

– Khi lượng điện chạy qua dung dịch như nhau thì trên điện cực sẽ thoát ra lượng vật chất tương đương.

Có thể biểu diễn bằng công thức:

$$m = \frac{Q.M}{96500} = \frac{I.t.M}{96500} \qquad (3.80)$$

Trong đó:

m là khối lượng chất thoát ra trên điện cực;

Q là lượng điện chạy qua dung dịch;

M là khối lượng mol đương lượng của các chất;

96.500 là số Faraday, là điện lượng cần thiết để có thể làm thoát ra một mol đương lượng chất;

I là cường độ dòng điện;

T là thời gian điện phân.

https://tieulun.hopto.org

– Hiệu suất dòng bằng tỉ lệ giữa lượng chất thực tế thoát ra trên điện cực và lượng chất cần phải thoát ra trên điện cực tính theo định luật Faraday (phương trình (3.81)).

$$\theta = \frac{q_i}{\sum q_i} \tag{3.81}$$

Trong đó:

θ là hiệu suất dòng của phản ứng điện cực;

q_i là lượng điện tiêu thụ cho một phản ứng điện cực đã xét;

$\sum q_i$ là lượng điện chung chạy qua mạch.

Thường $\theta < 1$. Muốn $\theta \to 1$ phải loại các điều kiện để không xảy ra phản ứng phụ, hạn chế đến mức thấp nhất hiệu ứng nhiệt của dòng điện (theo định luật Ohm).

3.5.2. Điện thế phân hủy và quá thế

– *Điện thế phân hủy* là sức điện động bé nhất của nguồn điện ngoài cần đặt vào 2 cực của bình điện phân để sự điện phân xảy ra liên tục trong một số điều kiện xác định.

Điện thế phân hủy phải lớn hơn sức điện động của pin galvanic thuận nghịch do hệ thống cực bình điện phân tạo ra. Điện thế dư này gây ra do nhiều nguyên nhân. Một trong các nguyên nhân là do điện trở R của bình điện phân.

$$I = \frac{E'_{ch} - E_N}{R} \tag{3.82}$$

Hay

$$E'_{ch} = IR + E_N \tag{3.83}$$

Trong đó:

I là cường độ dòng điện A;

E'_{ch} là điện thế chung đặt vào hai cực bình điện phân V;

E_N là sức điện động của pin galvanic tính theo phương trình Nernst.

https://tieulun.hopto.org

– *Quá thế:* Tuy nhiên, để sự điện phân xảy ra liên tục thì ta cần phải đặt vào điện cực của bình điện phân điện thế $E_{ch} > E'_{ch}$ vừa tính. Sự gia tăng điện thế đặt vào 2 cực để quá trình điện phân xảy ra liên tục được gọi là quá thế (η):

$$E_{ch} = E_N + IR + \eta \qquad (3.84)$$

Trong đó:

E_{ch} là giá trị thực của sức điện động của nguồn ngoài đặt vào 2 cực để sự điện phân xảy ra liên tục;

η là quá thế.

Quá thế phụ thuộc bản chất của điện cực, các thành phần của phản ứng điện cực, trạng thái bề mặt của điện cực, điều kiện tiến hành điện phân (mật độ dòng, nhiệt độ).

Mật độ dòng điện tăng thì quá thế tăng, nhiệt độ tăng thì quá thế giảm, v.v...

Nguyên nhân cơ bản của quá thế là tính không thuận nghịch của quá trình trên các điện cực khi tiến hành điện phân.

Điện thế đặt vào hai cực khi tiến hành điện phân bằng hiệu số điện thế anot và catot:

$$E_{ch} = E'_a - E'_c + IR \qquad (3.85)$$

Hay:
$$E_{ch} = (E_a + \eta_a) - (E_c + \eta_c) + IR \qquad (3.86)$$

Trong đó:

E_a là điện thế anot;

E_c là điện thế catot;

η_a, η_c là quá thế anot và quá thế catot.

Các điện thế E_a, E_c là điện thế cực anot và điện thế cực catot. Có thể tính E_a theo phương trình Nerst. Dựa vào (3.86) ta có thể tính E_{ch} của một quá trình điện phân.

Quá thế hiđro trên các điện cực cũng phụ thuộc pH của dung dịch.

https://tieulun.hopto.org

Bảng 3.6. Sự phụ thuộc quá thế hiđro trên một số điện cực theo một số giá trị pH của dung dịch

Điện cực	Quá thế hiđro, V		
	Dung dịch axit	pH = 7	pH = 14
Pt	0,0	0,4	0,8
Ni	0,21	0,61	1,01
Cu	0,25	0,65	1,05
Bi	0,388	0,788	1,188
Pd	0,48	0,88	1,28
Sn	0,54	0,94	1,34
Pb	0,65	1,05	1,45
Zn	0,70	1,10	1,50
Hg	0,78	1,10	1,58

3.5.3. Phương pháp phân tích điện phân

a. Sơ đồ thiết bị điện phân (xem [4; 5; 26])

b. Tách bằng phương pháp điện phân

Nếu cần phân tích một dung dịch chứa hỗn hợp nhiều ion mà không muốn tách chúng ra khỏi nhau bằng một quá trình tách khác, ta có thể tiến hành tách chúng bằng quá trình điện phân với sự khống chế chặt chẽ điện thế đặt vào 2 điện cực của bình điện phân. Để làm được việc đó cần đưa vào sơ đồ một điện cực phụ có điện thế không đổi (ví dụ, điện cực calomen) và sơ đồ được điều khiển nhờ một cấu trúc điện trở liên quan đến sự làm việc của điện cực phụ (dùng potentionstat).

https://tieulun.hopto.org

c. Điện phân với catot thủy ngân

Quá trình điện phân với catot thủy ngân có quá thế hiđro lớn và do đó có thể tạo hỗn hợp với nhiều kim loại. Quá thế hiđro trên điện cực thủy ngân vượt quá 1V, do vậy, khi điện phân với catot này sẽ làm thoát ra nhiều kim loại mà khi điện phân với điện cực platin hoặc điện cực khác không thể thực hiện được.

Bằng phương pháp điện phân, trên catot thủy ngân tách ra hơn 20 kim loại, ví dụ Bi, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Os, Pb, Pd, Pt... Một số kim loại không thoát ra trên điện cực thủy ngân như Al, V, U, Ti và một số kim loại khác. Do vậy, khi điện phân trên catot thủy ngân ta có thể tách một lượng lớn Fe, Cr, Cu khỏi V, Ti và một số nguyên tố khác. Điều này tạo khả năng cho phép phân tích nhanh một số đối tượng khoáng vật, quặng, hợp kim v.v...

d. Phương pháp nội điện phân

Phương pháp này không cần dùng nguồn điện ngoài. Trong phương pháp này, người ta cho kim loại có điện thế điện cực dương thoát ra từ dung dịch muối của nó bằng kim loại có thế điện cực âm hơn.

3.5.4. Phương pháp đo điện lượng

Phương pháp này đo điện lượng tiêu thụ cho một phản ứng điện hoá (khử hay oxi hoá khử) với điện thế sao cho hiệu suất dòng đạt 100%.

Có 2 phương pháp phân tích đo điện lượng: phương pháp trực tiếp và phương pháp chuẩn độ điện lượng.

Trong phương pháp phân tích đo điện lượng trực tiếp, chất phân tích trực tiếp bị biến đổi điện hoá trong bình phân tích đo điện lượng. Trong phương pháp chuẩn độ đo điện lượng, chất phân tích tác dụng trực tiếp với thuốc thử định phân, thuốc thử định phân lại được sản sinh ra từ bình đo điện lượng khi điện phân một dung dịch đã chọn.

https://tieulun.hopto.org

a. Phân tích đo điện lượng với sự kiểm tra điện thế

Phương pháp đo điện lượng kiểm tra điện thế (hay còn gọi là potentionstat) được sử dụng rộng rãi trong phương pháp đo điện lượng trực tiếp. Thiết bị đo điện lượng kiểm tra điện thế xem ở [26].

Khối lượng chất xác định được tính theo công thức:

$$m = \frac{Q}{96.500} \cdot M \qquad (3.87)$$

Trong đó:

Q là lượng điện tiêu tốn cho quá trình biến đổi điện hoá chất nghiên cứu;

M là khối lượng mol đương lượng của các chất.

b. Phân tích đo điện lượng khi kiểm tra dòng [5; 26]

Trong phương pháp đo điện thế kiểm tra dòng (phương pháp chuẩn độ điện lượng), người ta dùng thiết bị để duy trì cường độ dòng không đổi. Trong phương pháp này, do thuốc thử định phân được sinh ra một lượng chính xác tương đương với lượng chất nghiên cứu, nên nếu biết chính xác lượng tiêu tốn để sản sinh ra thuốc thử định phân, ta có thể tính hàm lượng chất nghiên cứu.

Thiết bị chuẩn độ đo điện lượng xem ở [5; 26].

Trong phương pháp chuẩn độ điện lượng có 5 nguồn sai số:

– Sự thay đổi cường độ dòng điện trong quá trình điện phân.

– Có sự đi lệch của quá trình khỏi hiệu suất 100% theo dòng điện.

– Các sai số trong phép đo cường độ dòng.

– Các sai số trong phép đo thời gian.

https://tieulun.hopto.org

– Sai số chỉ thị của phép chuẩn độ gây ra do sự không trùng điểm tương đương và điểm cuối chuẩn độ.

Phương pháp chuẩn độ đo độ dẫn điện có nhiều ưu điểm hơn so với phép chuẩn độ thể tích. Các ưu điểm đó là:

– Không có sai số do chuẩn bị, chuẩn hoá và bảo quản các dung dịch chuẩn.

– Có thể dùng một lượng nhỏ thuốc thử (điều chỉnh cường độ dòng điện).

– Cùng một nguồn điện hằng định có thể dùng để sinh ra các chất chuẩn cho phép chuẩn độ kết tủa, oxi hoá – khử và bazơ. Ngoài ra, quá trình chuẩn độ điện lượng được tự động hoá không phức tạp (vì dễ dàng kiểm tra cường độ dòng điện).

c. Ứng dụng của phương pháp chuẩn độ điện lượng [5]

Phương pháp chuẩn độ điện lượng được nghiên cứu áp dụng cho tất cả các loại phản ứng dùng trong thực hành phân tích chuẩn độ: chuẩn độ axit – bazơ, chuẩn độ kết tủa, chuẩn độ tạo phức, chuẩn độ oxi hoá – khử.

Các ví dụ cụ thể xem ở [5] trang 303 → 306.

3.5.5. Ứng dụng chung của phương pháp điện phân và đo điện lượng

Phương pháp phân tích điện phân có nhiều ưu điểm:

– Độ chính xác cao, sai số 0,1 → 0,28%.

– Có thể tiến hành định phân nhiều nguyên tố trong cùng một hỗn hợp mà không cần tách chúng ra khỏi nhau.

– Thiết bị đơn giản.

Tuy nhiên, phương pháp này cũng có những nhược điểm:

– Số nguyên tố được phân tích bằng phương pháp điện phân không nhiều.

– Hàm lượng chất nghiên cứu phải đủ lớn.

– Thời gian phân tích thường kéo dài.

https://tieulun.hopto.org

Phương pháp đo điện lượng được sử dụng để xác định các hợp chất vô cơ cũng như hữu cơ, phân tích pha, phân tích các hợp chất cơ kim, nghiên cứu sự ăn mòn và nhiều vấn đề khác.

Trong phương pháp chuẩn độ đo điện lượng có thể dùng những loại phản ứng khác nhau: phản ứng axit – bazơ, phản ứng oxi hoá – khử, phản ứng tạo phức chất, v.v...

Phương pháp phân tích đo điện lượng cho phép xác định lượng nhỏ các chất phân tích với độ chính xác cao (sai số 0,05 – 0,1%); phương pháp này cũng có độ chọn lọc tốt. Phương pháp này cho phép phân tích các chất đến nồng độ 10^{-6} mol/l với độ chính xác 0,1 → 0,05%.

4. Một số phương pháp tách, phân chia, làm giàu

Trong thực hành phân tích, để tách, phân chia, làm giàu các chất, người ta thường sử dụng các phương pháp sau:

– Phương pháp chiết bằng dung môi hay hỗn hợp dung môi hữu cơ.

– Phương pháp chưng cất.

– Phương pháp thăng hoa.

– Phương pháp đun nóng vùng.

– Phương pháp kết tủa, cộng kết hay cộng chiết.

– Phương pháp kết tủa điện hoá.

– Các phương pháp phân tích sắc kí.

Nhóm phân tích sắc kí khá phong phú và đa dạng (có đến 9 loại sắc kí khác nhau).

Sau đây ta xét một số phương pháp tách, phân chia, làm giàu thường được ứng dụng phổ biến nhất trong thực hành phân tích.

https://tieulun.hopto.org

4.1. Phương pháp chiết

4.1.1. Đặc điểm chung của phương pháp chiết [9; 30]

Chiết là quá trình tách, phân chia, làm giàu chất dựa vào quá trình chuyển chất từ một pha lỏng (thường là pha nước) vào một pha lỏng khác không trộn lẫn với nước (thường là dung môi hữu cơ không trộn lẫn với nước).

Dùng phương pháp chiết, người ta có thể chuyển một lượng nhỏ chất nghiên cứu từ một thể tích lớn của pha nước vào một thể tích nhỏ của dung môi hữu cơ (chiết làm giàu). Ngoài ra, lúc chiết hợp chất nghiên cứu, ta có thể chọn các điều kiện thực nghiệm thích hợp để loại bỏ một số nguyên tố cản trở phép phân tích, tức cho phép tăng độ chọn lọc của phép phân tích.

Có thể kết hợp tốt phương pháp chiết với một số phương pháp xác định hàm lượng chất thử:

1) Chiết – đo quang

2) Chiết – đo huỳnh quang

3) Chiết – cực phổ

4) Chiết đo hoạt độ phóng xạ

5) Chiết – hấp phụ nguyên tử (AAS), chiết – phát xạ nguyên tử (AES), chiết – huỳnh quang nguyên tử (AFS) v.v...

Phương pháp chiết có những ưu điểm quan trọng sau:

– Phương pháp thực hiện nhanh (do tốc độ chiết nhanh).

– Thiết bị đơn giản, rẻ tiền. Phương pháp dễ thực thi.

– Cho phép đồng thời tăng độ nhạy, độ chọn lọc của phép phân tích.

– Cho phép thực hiện được nhiều phương pháp tổ hợp giữa quy trình phân chia và xác định hàm lượng chất.

https://tieulun.hopto.org

Do vậy, phương pháp chiết ngày nay được sử dụng khá rộng rãi, phổ biến, là một trong hai phương pháp tách, phân chia, làm giàu cơ bản là phương pháp chiết và phương pháp sắc kí.

4.1.2. Phân loại quá trình chiết

Morison và Freizer đã chia các hợp chất chiết thành 2 nhóm lớn: chiết các hợp chất nội phức (phức chelat) và chiết các tập hợp ion.

Tập hợp ion lại chia thành 3 loại:

– Ion kim loại tạo ion có kích thước lớn chứa các nhóm hữu cơ phức tạp, hoặc ion kim loại liên kết với một ion có kích thước lớn.

– Quá trình chiết ion kim loại do tạo solvat.

– Quá trình chiết bằng amin và axit cacboxylic.

4.1.3. Các đặc trưng định lượng của quá trình chiết [4; 5; 9; 26]

a. Định luật phân bố

Hoà tan một chất A vào hệ chứa hai dung môi không trộn lẫn với nhau. Khi quá trình hoà tan đạt trạng thái cân bằng thì tỉ số nồng độ (chính xác hơn là tỉ số hoạt độ) của chất A trong hai dung môi là một hằng số. Đây chính là định luật phân bố.

$$K_A = \frac{[A]_{hc}}{[A]_n} \qquad (3.88)$$

K_A là hằng số phân bố; $[A]_{hc}$, $[A]_n$ là hoạt độ dạng xác định của chất hoà tan (thường gọi là hợp chất chiết) trong pha hữu cơ và trong pha nước.

K_A chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, dung môi và bản chất chất cần chiết.

https://tieulun.hopto.org

b. Hệ số phân bố (D)

Hệ số phân bố (D) là tỉ số giữa tổng nồng độ các dạng của hợp chất cần chiết trong pha hữu cơ và tổng nồng độ các dạng của hợp chất cần chiết trong pha nước.

$$D = \frac{C_{hc}}{C_n} \tag{3.89}$$

Ví dụ: đối với $HgCl_2$ thì:

$$D = \frac{[HgCl_2]}{[HgCl_2] + [HgCl^+] + [Hg^{2+}] + [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{2-}]} \tag{3.90}$$

Giá trị D dễ dàng xác định bằng thực nghiệm.

c. Độ chiết (hay hệ số chiết) (R)

$$R = \frac{Q_{hc}}{Q_{bd}} \tag{3.91}$$

Trong đó:

Q_{hc} là lượng hợp chất A được chiết vào pha hữu cơ;

Q_{bd} là lượng hợp chất A trong pha nước ban đầu.

Như vậy:

$$Q_{hc} = [A]_{hc} . V_{hc} \tag{3.92}$$

$$Q_{bd} = C_A^0 . V_n = [A]_{hc} V_{hc} + [A]_n V_n \tag{3.93}$$

Trong đó: C_A^0 là nồng độ chất A trong dung dịch nước ban đầu.

$[A]_{hc}$, $[A]_n$ là nồng độ cân bằng của chất A trong pha hữu cơ và pha nước sau khi chiết;

V_{hc}, V_n là thể tích của pha hữu cơ và pha nước.

Thay (3.92) và (3.93) vào (3.91) ta có (chiết lần 1):

https://tieulun.hopto.org

$$R = \frac{[A]_{hc} . V_{hc}}{[A]_{hc} . V_{hc} + [A]_n . V_n} \qquad (3.94)$$

Chia tử và mẫu của (3.94) cho $[A]_n . V_{hc}$, chú ý $D = \frac{[A]_{hc}}{[A]_n}$ có:

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_n}{V_{hc}}}, \text{ ở } V_n \neq V_{hc} \qquad (3.95)$$

Khi $V_{hc} = V_n$ thì (3.95) trở thành:

$$R = \frac{D}{D+1} \text{ ở } V_n = V_{hc} \qquad (3.96), 1 \text{ lần chiết}$$

Từ (3.96) ta có:

$$D = \frac{R}{1-R} \qquad (3.97), 1 \text{ lần chiết}$$

Như vậy, (3.96) và (3.97) mô tả mối quan hệ giữa độ chiết R và hệ số phân bố D.

– Chiết nhiều lần (ví dụ p lần):

Tính R_p sau p lần chiết.

Sau lần chiết thứ nhất, ta có:

$$C^0_A . V_n = [A_1]_{hc} . V_{hc} + [A_1]_n . V_n$$

Chỉ số 1 ở A chỉ lần chiết thứ nhất, chú ý $D = \frac{[A_1]_{hc}}{[A_1]_n}$ nên:

$$C^0_A . V_n = D[A_1]_n . V_{hc} + [A_1]_n . V_n$$

https://tieulun.hopto.org

Và $$[A_1]_n = \frac{C_A^o \cdot V_n}{DV_{hc} + V_n} = \frac{C_A^o}{D \cdot \frac{V_{hc}}{V_n} + 1}$$

Tương tự sau lần chiết thứ hai, ta có nồng độ hợp chất chiết còn lại trong pha nước sau lần chiết thứ hai $[A_2]_n$ sẽ là:

$$[A_2]_n = \frac{[A_1]_n}{D\frac{V_{hc}}{V_n} + 1} = \frac{C_A^o}{\left(D \cdot \frac{V_{hc}}{V_n} + 1\right)^2}$$

Tương tự, lượng chất còn lại trong pha nước sau phần chiết $[A_p]_n$:

$$[A_p]_n = \frac{C_A^o}{\left(D\frac{V_{hc}}{V_n} + 1\right)^p} \qquad (3.98)$$

Công thức (3.98) cho phép tính nồng độ chất chiết cần chiết còn lại trong pha nước sau p lần chiết.

Từ (3.98) ta có thể tính số lần chiết p để đạt độ chiết R cần thiết.

Từ (3.98) lấy logarit 2 vế ta có:

$$p = \frac{\lg \frac{C_A^o}{[A_p]_n}}{\lg\left(D\frac{V_{hc}}{V_n} + 1\right)} \qquad (3.99)$$

Ví dụ, để đạt độ chiết R = 99%, theo (3.99) ta có:

https://tieulun.hopto.org

$$\frac{C_A^o}{[A_p]_n} = \frac{100}{1} \rightarrow \lg \frac{C_A^o}{[A_p]_n} = \lg 10^2 = 2$$

Do đó:

$$p = \frac{2}{\lg\left(D\frac{V_{hc}}{V_n} + 1\right)};$$

Khi $D\frac{V_{hc}}{V_n} = D \cdot r = 1$; với $\frac{V_{hc}}{V_n} = 1$

Ta có: $p = \frac{2}{\lg 2} = \frac{2}{0,301} \approx 7$

Còn khi D.r = 5 thì $p = \frac{2}{0,78} \approx 3$

– Tính độ chiết R sau p lần chiết (R_p) ta có:

$$R_p = \frac{C_A^o.V_n - [A_p]_n.V_n}{C_A^o.V_n} = 1 - \frac{C_A^o.V_n}{(Dr+1)^p.C_A^o.V_n} = 1 - \frac{1}{(Dr+1)^p}$$

$$R_p = 1 - \frac{1}{(Dr+1)^p} \qquad (3.100)$$

Công thức (3.100) cho phép tính độ chiết R_p (sau p lần chiết) khi biết hệ số phân bố D và tỉ số $r = \frac{V_{hc}}{V_n}$ đã chọn.

Từ (3.100), khi p = 1, $V_{hc} = V_n$ thì:

$$R_1 = \frac{D}{D+1} \qquad (3.101)$$

Ta lại thấy công thức (3.101) trùng với công thức (3.96).

https://tieulun.hopto.org

d. Hệ số tách và hệ số làm giàu

Giả sử có hỗn hợp 2 chất A và B trong dung dịch nước. Ta thực hiện quá trình chiết để tách A và B ra khỏi nhau.

Ví dụ, chất A có hệ số phân bố D_A, chất B có hệ số phân bố D_B. *Hệ số tách* χ được dùng để đánh giá khả năng tách hai chất A và B ra khỏi nhau.

$$\chi = \frac{D_A}{D_B} \qquad (3.102)$$

Nếu $\chi = 1$ (tức $D_A = D_B$) ta không thể tách A khỏi B.

χ càng $\neq 1$ bao nhiêu thì việc tách A khỏi B càng dễ dàng bấy nhiêu.

Nhưng *tham số làm giàu* S đặc trưng tốt hơn cho khả năng tách A khỏi B.

Hệ số làm giàu $S_{B/A}$ là tỉ số nồng độ của chất A so với chất B trong pha nước ban đầu lớn hơn tỉ số nồng độ của chất A so với chất B trong pha hữu cơ bao nhiêu lần.

Giả sử: C_A^O và C_B^O là nồng độ của chất A và B trong pha nước ban đầu và $[A]_{hc}$, $[B]_{hc}$ là nồng độ các chất A và B trong pha hữu cơ khi chiết đạt cân bằng.

Như vậy:

$$S_{B/A} = \frac{\dfrac{C_A^O}{C_B^O}}{\dfrac{[A]_{hc}}{[B]_{hc}}} = \frac{C_A^O}{C_B^O} \times \frac{[B]_{hc}}{[A]_{hc}} = \frac{C_A^O}{[A]_{hc}} \times \frac{[B]_{hc}}{C_B^O}$$

https://tieulun.hopto.org

Mà ta đã biết:

$$R_A = \frac{[A]_{hc}}{C_A^O} \text{ và } R_B = \frac{[B]_{hc}}{C_B^O}$$

R_A và R_B là độ chiết của chất A và chất B, và:

$$S_{B/A} = \frac{R_B}{R_A} \qquad (3.103) \text{ (chiết 1 lần)}$$

Công thức (3.103) ứng dụng cho hệ số làm giàu với quá trình tách thực hiện bằng một lần chiết (p = 1).

Khi quá trình tách thực hiện với p lần chiết thì thay biểu thức (3.100) vào (3.103) ta có:

$$S_{B/A} = \frac{\left[(D_B.r+1)^p - 1\right](D_A.r+1)^p}{\left[(D_A.r+1)^p - 1\right](D_B.r+1)^p} \qquad (3.104) \text{ (chiết p lần; p, r} \neq 1)$$

$$S_{B/A} = \frac{D_B(D_A+1)}{D_A(D_B+1)} \qquad (3.105) \text{ Khi p, r} = 1$$

Xét 2 trường hợp có $\chi = 10^5$

+ Trường hợp 1: $D_A = 10^4$; $D_B = 0,1 \rightarrow \chi = \frac{D_A}{D_B} = \frac{10^4}{0,1} = 10^5$

Nghĩa là hệ số tách rất lớn.

Tính $D_A.D_B = 10^4.0,1 = 10^3 \rightarrow \sqrt{D_A.D_B} = \sqrt{10^3}$

Quá trình này tách không tốt vì:

https://tieulun.hopto.org

$$R_A = \frac{D_A}{D_A + 1} = \frac{10^4}{10^4 + 1} = 0,9999 \rightarrow \text{ chiết A đạt 99,99\%}$$

$$R_B = \frac{D_B}{D_B + 1} = \frac{0,1}{0,1 + 1} = 0,10 \rightarrow \text{ chiết B đạt 10\%}$$

Như vậy, trong pha hữu cơ mặc dù có 99,99% chất A được chiết song trong pha hữu cơ có 10% chất B được chiết. Do vậy quá trình tách này không hoàn toàn.

+ Trường hợp 2: $D_A = 10^2$, $D_B = 10^{-3}$, $\chi = \frac{10^2}{10^{-3}} = 10^5$

Như vậy hệ số tách rất lớn và như trường hợp 1 ($\chi = 10^5$).

Để tiện so sánh, ta tính hệ số làm giàu $S_{B/A}$ trong trường hợp 1.

$$S_{B/A} = \frac{0,1(10^4 + 1)}{10^4(0,1 + 1)} = 0,1$$

Hệ số làm giàu trong trường hợp 2:

$$S_{B/A} = \frac{10^{-3}(10^2 + 1)}{10^2(10^{-3} + 1)} \approx 10^{-3}$$

Trong trường hợp 2 này:

$$D_A.D_B = 10^2.10^{-3} = 0,1$$

$$\sqrt{D_A.D_B} = \sqrt{0,1}$$

https://tieulun.hopto.org

$$R_A = \frac{D_A}{D_A + 1} = \frac{10^2}{10^2 + 1} = 0,99 \rightarrow \text{ chất A chiết được 99\%}$$

$$R_B = \frac{D_B}{D_B + 1} = \frac{10^{-3}}{10^{-3} + 1} \approx 0,001 \rightarrow \text{ chất B chiết được 0,1\%}$$

Rõ ràng việc tách A khỏi B trong trường hợp này hoàn toàn hơn. Trong pha hữu cơ có 99% A và 0,1% B.

Như vậy, hệ số làm giàu $S_{B/A}$ phản ánh khả năng tách hai chất A khỏi B thực chất hơn, tốt hơn hệ số tách χ.

4.1.4. Chiết các hợp chất nội phức (phức chelat) [9; 30; 31]

Hợp chất nội phức (phức chelat nói chung) tạo ra khi có sự tương tác của ion kim loại với thuốc thử hữu cơ.

Quá trình chiết các ion kim loại với thuốc thử hữu cơ HR bao gồm các giai đoạn sau:

– Quá trình phân bố thuốc thử hữu cơ HR giữa 2 pha (pha nước và pha hữu cơ):

$$HR_n \rightleftharpoons HR_o \qquad (3.106)$$

Thuốc thử hữu cơ HR thường ít tan trong nước hơn trong pha hữu cơ nên cân bằng (3.106) chuyển từ trái qua phải.

– Sự tương tác của ion kim loại với thuốc thử hữu cơ trong pha nước:

$$M^{n+} + nHR \rightleftharpoons MR_n + nH^+ \qquad (3.107)$$

– Quá trình chiết hợp chất nội phức từ pha nước vào pha hữu cơ:

$$MR_{n(n)} \rightleftharpoons MR_{n(o)} \qquad (3.108)$$

https://tieulun.hopto.org

Cộng 2 cân bằng (3.106); (3.107) và (3.108), quá trình chiết có thể mô tả bằng phương trình chung sau:

$$nHR_{(o)} \rightleftharpoons nHR \qquad P_{HR}^{-n} \qquad (3.109)$$

$$M^{n+} + nHR \rightleftharpoons MR_n + nH^+ \qquad K_{cb} \qquad (3.110)$$

$$MR_n \rightleftharpoons MR_{n(o)} \qquad P_{MR_n} \qquad (3.111)$$

$$M^{n+} + nHR_{(o)} \rightleftharpoons MR_{n(o)} + nH^+ \qquad K_{ex} \qquad (3.112)$$

Như vậy:
$$K_{ex} = K_{cb} \cdot \frac{P_{MR_n}}{P_{HR}^n} \qquad (3.113)$$

$$K_{ex} = \frac{\left[MR_{n(o)}\right]\left[H^+\right]^n}{\left[M^{n+}\right]\left[HR_{(o)}\right]^n} \qquad (3.114)$$

Lấy logarit (3.114) ta có:

$$\lg K_{ex} = \lg \frac{\left[MR_{n(o)}\right]}{\left[M^{n+}\right]} + n \lg\left[H^+\right] - n \lg\left[HR_{(o)}\right]$$

Chú ý:
$$\frac{\left[MR_{n(o)}\right]}{\left[M^{n+}\right]} = D \text{ (hệ số phân bố)}$$

Vậy:
$$\lg K_{ex} = \lg D + n \lg\left[H^+\right] - n \lg\left[HR_{(o)}\right]$$

$$-\lg K_{ex} = -\lg D + npH + n \lg\left[HR_{(o)}\right]$$

và
$$\frac{-\lg K_{ex}}{n} = \frac{-\lg D}{n} + pH + \lg\left[HR_{(o)}\right]$$

https://tieulun.hopto.org

$$\rightarrow \frac{\lg D}{n} = \frac{\lg K_{ex}}{n} + pH + \lg\left[HR_{(o)}\right] \qquad (3.115)$$

Từ (3.115) khi D = 1, $\frac{\lg D}{n} = 0$, thì $pH = pH_{50} = pH_{1/2}$ là giá trị pH chiết 50% hợp chất cần chiết.

Từ (3.115) ở $pH_{50} = pH_{1/2}$, và nếu $\left[HR_{(o)}\right] = 1$ mol/*l*

$$pH_{50}^{1,0} = pH_{1/2}^{1,0} = -\frac{1}{n}\lg K_{ex} \qquad (3.116)$$

Giá trị pH_{50} là một trong những đặc trưng cho phép dự đoán khả năng chiết của quá trình chiết hợp chất nội phức.

Trong thực hành phân tích thường dùng một số thuốc thử hữu cơ tạo phức chelat như: 8-oxiquynolin, axetylaxeton, đithizon (hay điphenylthiocacbazon), kali đietylđithiocacbonat, 4-(2-pyridilazo)-rezocxin (PAR), 1-(2-pyridilazo)-naphtol (PAN), *ortho*-phenantrolin, v.v...

4.1.5. Chiết các tập hợp ion

Tập hợp ion là các hợp chất do các cation và anion có kích thước lớn tạo ra (các ion trái dấu). Các tập hợp ion là những phần tử trung hoà điện, có khả năng bị solvat bởi các phân tử dung môi hữu cơ và dễ dàng chuyển vào pha hữu cơ.

Các cation có kích thước lớn có thể tạo nên các tập hợp ion như: cation tetraphenyloxoni $(C_6H_5)_4As^+$, tetra phenyl photphoni $(C_6H_5)_4P^+$, tetrabutylamoni $(C_4H_9)_4N^+$ và một số cation khác.

https://tieulun.hopto.org

Các cation phức kim loại như phenantrolinat sắt $Fe(phen)_3^{2+}$, cation chất màu bazơ như cation tinh thể tím, một số cation bazơ hữu cơ như antipirin, diantipirin v.v...

Các anion của một số axit phức tạp như $HFeCl_4$, $H_2Co(SCN)_4$, $HSbCl_6$ v.v... có thể kết hợp với các cation chất màu bazơ hữu cơ chiết tốt bằng benzen, toluen.

4.1.6. Tốc độ quá trình chiết

Sự phân bố các chất giữa hai pha (pha nước và pha hữu cơ) là kết quả của nhiều quá trình xảy ra trong các pha. Tốc độ của quá trình chiết được quyết định do tốc độ tạo thành hợp chất chiết và tốc độ chuyển hợp chất chiết từ pha nước vào pha hữu cơ. Tùy thuộc quá trình chiết, tốc độ chiết được quyết định do tốc độ của một hay cả hai quá trình.

4.1.7. Chiết phức đơn ligan trong môi trường axit [9]

Chiết phức trong môi trường axit, đặc biệt khi chiết các ion kim loại có khả năng thủy phân mạnh như Fe^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Sn^{4+}... có ý nghĩa rất quan trọng. Sự chiết phức đơn và đa ligan trong môi trường axit (có pH_{50} thấp) cho phép giảm các sai số do thủy phân, các sai số do tạo phức đa nhân, phức dạng chuỗi polime (qua cầu oxi), đục, khó chiết và đặc biệt cho phép tăng độ chọn lọc chiết (vì chỉ có một số ít các phức bền mới tồn tại được trong môi trường axit, giảm số các ion cản trở, nên tăng độ chọn lọc chiết).

Xét phản ứng chiết phức đơn ligan sau:

$$M^{n+} + nHA_{(O)} \rightleftharpoons MA_{n(O)} + nH^+,\ K_{ex} \qquad (3.116)$$

https://tieulun.hopto.org

Do trong đa số trường hợp các thuốc thử hữu cơ ít tan trong pha nước, nên người ta thường pha thuốc thử hữu cơ HA trong chính dung môi mà ta dùng để chiết ($HA_{(o)}$).

Khi hằng số chiết K_{ex} lớn thì cân bằng chiết phức MA_n chuyển về phía phải, tức chiết phức đơn ligan MAn được định lượng.

Trong thực tế, quá trình chiết phức đơn ligan MAn đi qua các giai đoạn sau:

1. Sự phân li của thuốc thử HA trong pha nước:

$$nHA \rightleftharpoons nH^+ + nA^-, \qquad K_{HA}^n \qquad (3.117)$$

2. Sự phân bố của thuốc thử HA giữa 2 pha:

$$nHA_{(o)} \rightleftharpoons nHA, \qquad (P_{HA}^{-1})^n \qquad (3.118)$$

3. Sự tạo phức trong pha nước:

$$M^{n+} + nA^- \rightleftharpoons MA_n, \qquad \beta_{MA_n} \qquad (3.119)$$

4. Sự phân bố phức MA_n giữa 2 pha:

$$MA_n \rightleftharpoons MA_{n(o)}, \qquad P_{MA_n} \qquad (3.120)$$

Cộng cả 4 cân bằng (3.117), (3.118), (3.119), (3.120) ta có:

$$M^{n+} + nHA_{(o)} \rightleftharpoons MA_{n(o)} + nH^+, \qquad K_{ex} \qquad (3.121)$$

(3.121) chính là phản ứng chiết phức (3.116).

Như vậy, theo nguyên tắc tổ hợp cân bằng ta có:

$$K_{ex} = \beta_{MA_n} \cdot \frac{K_{HA}^n}{P_{HA}^n} \cdot P_{MA_n} \qquad (3.122)$$

Mặt khác, từ (3.116) ta có:

https://tieulun.hopto.org

$$K_{ex} = \frac{\left[MA_{n(O)}\right]}{\left[M^{n+}\right]} \cdot \frac{\left[H^{+}\right]^{n}}{\left[HA_{(O)}\right]^{n}} \qquad (3.123)$$

$$K_{ex} = D \cdot \frac{\left[H^{+}\right]^{n}}{\left[HA_{(O)}\right]^{n}} \qquad (3.124)$$

Lấy logarit 2 vế phương trình (3.124):

$$\lg K_{ex} = \lg D + n \lg\left[H^{+}\right] - n \lg\left[HA_{(O)}\right] \qquad (3.125)$$

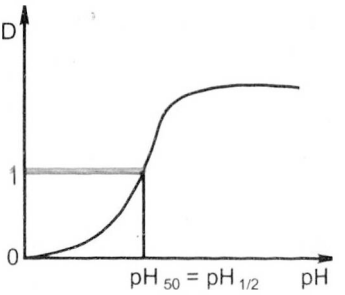
Nếu thiết lập nồng độ thuốc thử HA trong pha hữu cơ bằng 1M thì từ (3.125) ta có (lúc đó D = 1, chiết được 50% hợp chất cần chiết):

$$pH_{50}^{1,0} = pH_{1/2}^{1,0} = -\frac{1}{n} K_{ex} \qquad (3.126)$$

Thay K_{ex} từ (3.122) vào (3.126) ta có:

$$pH_{50}^{1,0} = -\frac{1}{n}\left(\lg \beta_{MA_n} + \lg P_{MA_n} + n \lg K_{HA} - n \lg P_{HA}\right)$$

hay $$pH_{50}^{1,0} = PK_{HA} + \lg P_{HA} - \frac{1}{n} \lg \beta_{MA_n} - \frac{1}{n} \lg P_{MA_n} \qquad (3.127)$$



Hình 3.16. **Sự phụ thuộc D = f(pH)**

https://tieulun.hopto.org

Từ phương trình (3.127), muốn chiết được trong môi trường càng axit (có $pH_{50}^{1,0}$ thấp) để có 4 ưu điểm:

1) Loại trừ được sai số thủy phân của ion kim loại M^{n+};

2) Loại trừ sai số do sự tạo phức đa nhân khó chiết;

3) Loại trừ được sai số do sự tạo phức polime (qua chuỗi oxi) làm dung dịch keo, khó chiết;

4) Tăng độ chọn lọc của phép chiết thì cần phải:

- Chọn thuốc thử HA là axit càng mạnh càng tốt (pK_{HA} ↘ tức K_{HA} ↗).
- Chọn thuốc thử HA tan tốt trong pha nước, tức tan ít trong pha hữu cơ (có P_{HA} ↘).
- Chọn phức chelat MA_n có hằng số bền cao ($lg\beta_{MA_n}$ ↗).
- Chọn phức chelat MA_n tan tốt trong dung môi hữu cơ ($lg P_{MA}$ ↗).

4.1.8. Chiết phức đaligan trong môi trường axit [9]

Trong nhiều trường hợp, phức đơn ligan là loại phức chưa được bão hoà điện tích và bão hoà phối trí đối với ion kim loại trung tâm. Đưa vào hệ một loại ligan thứ hai (ví dụ HA') là để tạo phức đa ligan chiết tốt bằng dung môi hữu cơ. Phức đa ligan thường được bão hoà điện tích và phối trí nên thường được chiết tốt bằng dung môi hữu cơ hoặc hỗn hợp dung môi hữu cơ, cho phép tăng độ nhạy, độ chọn lọc của phép chiết phức (vì nằm trong phức đa ligan thì ion kim loại trung tâm thể hiện tính độc đáo, đặc trưng hơn hẳn trong phức đơn ligan [30; 31]).

Ta xét việc chiết phức đa ligan (đa phối tử) sau:

https://tieulun.hopto.org

$$M^{(n+m)+} + nHA_{(o)} + mHA'_{(o)} \overset{(o)}{\rightleftharpoons} MA_nA'_{m(o)} + (n+m)H^+,\ K_{ex} \quad (3.128)$$

Từ (3.128) ta có:

$$K_{ex} = \underbrace{\frac{\left[MA_nA'_{m(o)}\right]}{\left[M^{(n+m)+}\right]}}_{D} \cdot \frac{\left[H^+\right]^{(n+m)}}{\left[HA_{(o)}\right]^n \cdot \left[HA'_{(o)}\right]^m} \quad (3.129)$$

$$K_{ex} = D \cdot \frac{\left[H^+\right]^{(n+m)}}{\left[HA_{(o)}\right]^n \cdot \left[HA'_{(o)}\right]^m} \quad (3.130)$$

$$\lg K_{ex} = \lg D + (n+m)\lg\left[H^+\right] - n\lg\left[HA_{(o)}\right] - m\lg\left[HA'_{(o)}\right] \quad (3.131)$$

Nếu $\left[HA_{(o)}\right] = \left[HA'_{(o)}\right] = 1\ mol/l$

thì tại $pH_{50}^{1:1} = pH_{\frac{1}{2}}^{1:1}$ ta có D = 1, lgD = 0

và $pH_{50}^{1:1} = pH_{\frac{1}{2}}^{1:1} = -\frac{1}{(n+m)}\lg K_{ex}$ (3.131)

– Mặt khác, quá trình chiết phức đa ligan $MA_nA'_m$ từ pha nước vào pha hữu cơ được đặc trưng bằng các giai đoạn sau:

1. Sự phân li của thuốc thử HA và HA' trong pha nước:

$$nHA \rightleftharpoons nH^+ + nA^-, \qquad K_{HA}^n$$

$$mHA' \rightleftharpoons mH^+ + mA'^-, \qquad K_{HA'}^m$$

https://tieulun.hopto.org

2. Sự phân bố các ligan HA' và HA' giữa 2 pha:

$$nHA_{(o)} \rightleftharpoons nHA, \qquad P_{HA}^{-n}$$

Sự phân bố ligan HA' giữa 2 pha:

$$mHA'_{(o)} \rightleftharpoons mHA', \qquad P_{HA'}^{-m}$$

3. Sự tạo thành phức đa ligan trong pha nước:

$$M^{(n+m)+} + nA^{-} + mA^{-'} \rightleftharpoons MA_nA'_m, \qquad \beta_{MA_nA'_m}$$

4. Sự phân bố phức đa ligan giữa 2 pha:

$$MA_nA'_m \rightleftharpoons MA_nA'_{m(o)}, \qquad P_{MA_nA'_m}$$

Bằng cách tổ hợp cả 6 cân bằng trên ta có:

$$M^{(n+m)+} + nHA_{(o)} + mHA'_{(o)} \rightleftharpoons MA_nA'_{m(o)} + (n+m)H^{+}, \; K_{ex} \qquad (3.133)$$

Phương trình tổ hợp được (3.133) chính là phương trình chiết phức đa ligan (3.128).

Do đó, ta có:

$$K_{ex} = \beta_{MA_nA'_m} . P_{MA_nA'_m} \cdot \frac{K_{HA}^{n} . K_{HA'}^{m}}{P_{HA}^{n} . P_{HA'}^{m}} \qquad (3.134)$$

Mặt khác, từ (3.133) ta có:

$$pH_{50}^{1,1} = -\frac{1}{(n+m)} \lg K_{ex} \qquad (3.132)$$

Thay K_{ex} từ (3.134) vào (3.132) ta có:

https://tieulun.hopto.org

$$pH_{50}^{1,1} = \frac{n}{(n+m)} pK_{HA} + \frac{m}{(n+m)} pK_{HA'} + \frac{n}{(n+m)} \lg P_{HA} +$$

$$+ \frac{m}{(n+m)} \lg P_{HA'} - \frac{1}{(n+m)} \lg \beta_{MA_nA'_m} - \frac{1}{(n+m)} \lg P_{MA_nA'_m} \qquad (3.135)$$

Từ phương trình (3.135) để chiết được phức đa ligan trong môi trường axit (có $pH_{50}^{1,1}$ thấp) có được 4 ưu điểm như trong trường hợp chiết phức đơn ligan, ngoài ra còn có các ưu điểm đặc trưng cho phức đa ligan như chiết tốt hơn bằng dung môi hữu cơ, hệ số hấp phụ mol phân tử ε cao hơn, nhạy hơn và chọn lọc hơn, ta cần phải chọn các thuốc thử HA và HA' và phức đa ligan $MA_nA'_m$ theo các chỉ tiêu sau:

1) Chọn thuốc thử HA, HA' là các axit càng mạnh càng tốt.
2) Chọn các thuốc thử HA và HA' tan tốt trong pha nước và tan ít trong dung môi hữu cơ.
3) Chọn phức đa ligan có hằng số bền cao.
4) Chọn phức đa ligan chiết tốt trong dung môi hữu cơ.

4.1.9. Chiết trao đổi ion [9; 30; 31]

Trong nhiều trường hợp, để tăng nhanh độ chọn lọc của phép chiết, người ta thường chọn phương pháp chiết trao đổi ion. Trong phương pháp này, thay cho thuốc thử HA như bình thường, người ta dùng một phức kém bền, chiết kém hơn $M_{II}A_m$ pha trong dung môi hữu cơ làm "thuốc thử".

Xét phản ứng chiết trao đổi ion sau:

$$mM_I^{n+} + nM_{II}A_{m(o)} \rightleftharpoons mM_IA_{n(o)} + M_{II}^{m+},\ K_{trđ} \qquad (3.136)$$

Ở đây M_I^{n+} kí hiệu là các cation kim loại muốn chiết trong pha nước. Phức $M_{II}A_{m(o)}$ được pha trong chính dung môi hữu cơ mà ta dùng nó để thực hiện phép chiết trao đổi ion.

https://tieulun.hopto.org

Theo (3.136) thì K_{trd} = hằng số của phản ứng trao đổi chiết:

$$K^{I}_{trd} = \frac{\left[M_I A_{n(o)}\right]^m \cdot \left[M^{m+}_{II}\right]^n}{\left[M^{n+}_{I}\right]^m \cdot \left[M_{II} A_{m(o)}\right]^n} \qquad (3.137)$$

Mặt khác, giả thiết có thể chiết riêng rẽ từng ion kim loại M^{n+}_{I} và M^{m+}_{II} bằng chính thuốc thử HA (Ví dụ, thay cho thuốc thử dithizon ta dùng phức dithizonat chì làm "thuốc thử" để chiết các ion kim loại M^{n+}_{I} trong pha nước).

Nếu chiết riêng M^{n+}_{I} và M^{m+}_{II} dùng thuốc thử HA:

$$M^{n+}_{I} + nHA_{(o)} \rightleftharpoons M_I A_{n(o)} + nH^+, \qquad K^{I}_{ex} \qquad (3.138)$$

$$K^{I}_{ex} = \frac{\left[M_I A_{n(o)}\right]\left[H^+\right]^n}{\left[M^{n+}_{I}\right]\left[HA_{(o)}\right]^n} \qquad (3.139)$$

$$M^{m+}_{II} + mHA_{(o)} \rightleftharpoons M_{II} A_{m(o)} + mH^+, \qquad K^{II}_{ex} \qquad (3.140)$$

$$K^{II}_{ex} = \frac{\left[M_{II} A_{m(o)}\right]\left[H^+\right]^m}{\left[M^{m+}_{II}\right]\left[HA_{(o)}\right]^m} \qquad (3.141)$$

Ta có thể thấy dễ dàng rằng:

$$\frac{\left(K^{I}_{ex}\right)^m}{\left(K^{II}_{ex}\right)^n} = K_{trd} \qquad (3.142)$$

Vì rằng từ (3.139) ta có:

https://tieulun.hopto.org

$$\left(K_{ex}^{I}\right)^{m} = \frac{\left[M_I A_{n(o)}\right]^{m} \cdot \left[H^{+}\right]^{n,m}}{\left[M_I^{n+}\right]^{m} \cdot \left[HA_{(o)}\right]^{n,m}} \qquad (3.143)$$

Và từ (3.141) ta có:

$$\left(K_{ex}^{II}\right)^{n} = \frac{\left[M_{II} A_{m(o)}\right]^{n} \cdot \left[H^{+}\right]^{m,n}}{\left[M_{II}^{m+}\right]^{n} \cdot \left[HA_{(o)}\right]^{m,n}} \qquad (3.144)$$

Chia (3.143) cho (3.144) ta có:

$$\frac{\left(K_{ex}^{I}\right)^{m}}{\left(K_{ex}^{I}\right)^{n}} = \frac{\left[M_I A_{n(o)}\right]^{m} \cdot \left[\cancel{H^{+}}\right]^{n,m}}{\left[M_I^{n+}\right]^{m} \cdot \left[\cancel{HA_{(o)}}\right]^{n,m}} \times \frac{\left[M_{II}^{m+}\right]^{n} \cdot \left[\cancel{HA_{(o)}}\right]^{m,n}}{\left[M_{II} A_{m(o)}\right]^{n} \cdot \left[\cancel{H^{+}}\right]^{m,n}} \frac{1}{2}$$

$$\frac{\left(K_{ex}^{I}\right)^{m}}{\left(K_{ex}^{I}\right)} = \frac{\left[M_I A_{n(o)}\right]^{m}}{\left[M_I^{n+}\right]^{m}} \cdot \frac{\left[M_{II}^{m+}\right]^{n}}{\left[M_{II} A_{m(o)}\right]^{n}} = K_{trd} \qquad (3.145)$$

Vậy:
$$K_{trd} = \frac{\left(K_{ex}^{I}\right)^{m}}{\left(K_{ex}^{II}\right)^{n}} \qquad (3.146)$$

Mặt khác ta đã chứng minh được rằng:

$$K_{ex}^{I} = \beta_{M_I A_n} \cdot P_{M_I A_n} \cdot \frac{K_{HA}^{n}}{P_{HA}^{n}} \qquad (3.147)$$

$$K_{ex}^{II} = \beta_{M_{II} A_m} \cdot P_{M_{II} A_m} \cdot \frac{K_{HA}^{m}}{P_{HA}^{m}} \qquad (3.148)$$

https://tieulun.hopto.org

Do đó:

$$K_{trd} = \frac{\left(K_{ex}^{I}\right)^{m}}{\left(K_{ex}^{II}\right)^{n}} = \beta_{M_IA_n}^{m} \cdot P_{M_IA_n}^{m} \cdot \frac{K_{HA}^{n.m}}{P_{HA}^{n.m}} \times \frac{P_{HA}^{m.n}}{\beta_{M_{II}A_m}^{n} \cdot P_{M_{II}A_m}^{n} \cdot K_{HA}^{m.n}}$$

Và

$$K_{trd} = \frac{\left(\beta_{M_IA_n}.P_{M_IA_n}\right)^{m}}{\left(\beta_{M_{II}A_m}.P_{M_{II}A_m}\right)^{n}} \qquad (3.149)$$

Muốn cho phản ứng trao đổi chiết thực hiện được hoàn toàn, từ (3.149) ta thấy K_{trd} lớn thì:

$$\left(\beta_{M_IA_n}.P_{M_IA_n}\right)^{m} \gg \left(\beta_{M_{II}A_m}.P_{M_{II}A_m}\right)^{n} \qquad (3.150)$$

Có nghĩa là: chỉ có ion kim loại M_I^{n+} nào tạo phức với thuốc thử HA phức bền hơn và chiết tốt hơn phức của ion kim loại M_{II}^{m+} thì mới đẩy được ion kim loại M_{II}^{m+} khỏi phức $M_{II}A_{m(o)}$ trong pha hữu cơ.

Trong trường hợp điện tích n = m thì:

$$\left(\beta_{M_IA_n}.P_{M_IA_n}\right) \gg \left(\beta_{M_{II}A_m}.P_{M_{II}A_m}\right) \qquad (3.151)$$

Ví dụ, theo số liệu của công trình A. Claassen, L. Bastings. Z. amalyt. Chem, trang 153, tập 30 (1956) thì trong phép chiết trắc quang xác định ion Cu^{2+} khi dùng đietyđithiocacbaminat natri trong $CHCl_3$ (dung dịch xitrat) thì Hg(II), Ag, Au, Pt (IV), Os (IV), Pd, Sb (III), Te (IV), Tl (III) và Bi cản trở phép phân tích. Nhưng khi dùng đietylđithiocacbaminat chì thì chỉ có các ion Hg(II), Ag, Tl (III) và Bi cản trở, giảm được 6 ion cản trở.

Trên cơ sở các phản ứng trao đổi chiết với các đithiocacbaminat khác nhau đã nghiên cứu các phương pháp trực

https://tieulun.hopto.org

tiếp hay gián tiếp để xác định nhiều nguyên tố. Những nghiên cứu của Bode và Eckert đã tạo điều kiện cho việc áp dụng các phương pháp trao đổi chiết của các dietylthiocacbaminat. Trong bảng 3.7 dẫn ra các số liệu từ công trình G. Eckert. Z amalyt. Chem, trang 148, tập 14 (1955).

Ghi chú: Trong bảng 3.7, M_{II} trong pha hữu cơ, M_I trong pha nước pH = 5,2, M_I có lượng thừa không lớn.

Bảng 3.7. Dãy các nguyên tố từ các đietyldithiocacbaminat (A) của chúng hoà tan trong clorofom

M_I (H_2O) cần xác định	M_{II} ở dạng phức $M_{II}A_m$ trong $CHCl_3$	
	Bị đẩy dễ dàng	Bị đẩy không đáng kể
Mn(II)		Zn, Cd, Fe, Pb, Ni, Cu, Co, Hg
Zn	Mn	Cd, Fe, Pb, Ni, Cu, Co, Hg
Cd	Mn, Fe	Pb, Ni, Cu, Co, Hg
Fe(II), Fe(III)	Mn, Zn	Cd, Pb, Ni, Cu, Co, Hg
Pb	Mn, Fe	Ni, Cu, Co, Hg
Ni	Mn, Zn, Fe, Cd, Pb	Cu, Co, Hg
Cu	Mn, Zn, Fe, Cd, Pb, Ni	Co, Hg
Co	Mn, Zn, Fe, Cd, Pb, Ni, Cu	Hg
Hg	Mn, Zn, Fe, Cd, Pb, Ni, Cu	Co

Chú ý: Trong bảng 3.7, các nguyên tố nằm bên trái đẩy được các nguyên tố nằm ở bên phải.

Các nguyên tố nằm ở phía dưới đẩy được các nguyên tố nằm ở phía trên.

https://tieulun.hopto.org

4.1.10. Ứng dụng của phương pháp chiết

– Phương pháp chiết là một trong các phương pháp có ứng dụng rộng rãi và hiệu quả trong việc tách, phân chia và làm giàu các chất, đặc biệt cần tách một lượng rất nhỏ các tạp chất ra khỏi một lượng lớn các chất.

– Phương pháp chiết có những ưu điểm như sau:

+ Phương pháp đơn giản, không đòi hỏi các thiết bị đắt tiền.

+ Tách, phân chia, làm giàu đạt hiệu quả cao.

+ Phương pháp thực hiện được nhanh (vài phút).

+ Phương pháp thực thi ở hầu hết các phòng thí nghiệm phân tích.

+ Phương pháp cho phép tăng độ nhạy, độ chọn lọc, độ chính xác của phép phân tích.

+ Phương pháp cho phép tạo ra các phương pháp tổ hợp giữa chiết và các phương pháp xác định hàm lượng khác.

+ Phương pháp cho phép tự động hoá (ví dụ trong máy chiết đa bậc).

+ Phương pháp cho phép tách đa lượng hoặc vi lượng các nguyên tố.

Ngày nay, hầu như đã tìm được các phương pháp chiết thích hợp cho hợp chất chiết bất kì.

Do vậy, phương pháp chiết là phương pháp quan trọng, phổ biến để tách, phân chia, làm giàu các chất vô cơ, hữu cơ, đặc biệt các chất có tính chất hoá học gần nhau, ví dụ các nguyên tố đất hiếm.

Chiết các phức đa ligan, sử dụng hiệu ứng cường chiết, sử dụng các phương pháp tổ hợp giữa chiết và các phương pháp xác định hàm lượng là những hướng có triển vọng để tăng các chỉ tiêu phân tích.

https://tieulun.hopto.org

4.2. Phương pháp phân tích sắc kí [4; 5; 9; 26; 27]

4.2.1. Những vấn đề chung của phương pháp sắc kí

a. Đặc điểm chung của phương pháp sắc kí

Phân tích sắc kí là phương pháp phân chia, tách, làm giàu các chất dựa trên sự phân bố khác nhau của chúng giữa 2 pha: pha động và pha tĩnh.

Bản chất của phương pháp sắc kí: Khi tiếp xúc với pha tĩnh, các cấu tử của hỗn hợp sẽ phân bố giữa pha động và pha tĩnh phù hợp với các tính chất của chúng (như tính chất hấp phụ, tính tan v.v...).

Chỉ có pha động mới chuyển động dọc theo hệ sắc kí. Các chất khác nhau sẽ có ái lực khác nhau với pha động và pha tĩnh.

Quá trình hấp phụ và phản hấp phụ chất nghiên cứu được lặp đi, lặp lại từ lớp pha tĩnh này qua lớp pha tĩnh khác trong quá trình chúng chuyển động dọc theo hệ sắc kí. Các chất có ái lực lớn hơn với pha tĩnh sẽ chuyển động chậm hơn qua hệ thống sắc kí so với các chất tương tác yếu hơn với pha này.

Nhờ đặc điểm này mà ta có thể tách, phân chia chúng ra khỏi nhau trong quá trình phân tích sắc kí.

b. Cơ sở của phương pháp sắc kí

Sự phân bố khác nhau (do khả năng hấp phụ, tính tan khác nhau...) của các chất cần phân tích giữa pha động và pha tĩnh là cơ sở của phương pháp sắc kí.

Việc tách, phân chia sắc kí do nhiều nguyên nhân khác nhau, nhưng cơ bản là do sự lặp đi lặp lại hiện tượng hấp phụ – phản hấp phụ.

Định luật hấp phụ đơn phân tử đẳng nhiệt Langmuir:

Ở nhiệt độ không đổi, định luật hấp phụ đơn phân tử Langmuir mô tả sự phụ thuộc của chất bị hấp phụ lên pha tĩnh với nồng độ của dung dịch (hoặc với chất khí là áp suất riêng phần):

https://tieulun.hopto.org

$$n = n_{\infty} \cdot \frac{b.c}{1 + b.c} \qquad (3.152)$$

Trong đó:

n là lượng chất bị hấp phụ lên pha tĩnh lúc đạt cân bằng;

n_{∞} là lượng cực đại của chất có thể bị hấp phụ lên một chất hấp phụ nào đó;

b là hằng số;

c là nồng độ của chất bị hấp phụ.

Định luật hấp phụ tuyến tính (miền tuyến tính) Henry:

Theo Langmuir, trên bề mặt của vật rắn có những vị trí có năng lượng bé phân bố trên toàn bề mặt (vị trí n_{∞}); các phân tử chất bị hấp phụ trong dung dịch hay dòng khi có thể bị hấp phụ lên vật rắn tại các điểm này.

Khi C << thì $1 + bc \approx 1$ và (3.152) trở thành:

$$n = n_{\infty}.bc = K.c \qquad (3.153)$$

Đây chính là phương trình (định luật miền hấp phụ) Henry.

Cơ chế của hiện tượng hấp phụ, trao đổi chất giữa 2 pha động và pha tĩnh có thể khác nhau nhưng sự hấp phụ – phản hấp phụ, trao đổi chất nói chung vẫn tuân theo định luật hấp phụ Langmuir hoặc định luật hấp phụ tuyến tính Henry.

Hiện tượng hấp phụ trong phương pháp sắc kí có thể theo kiểu hấp phụ đơn hoặc đa phân tử; tuy nhiên, kiểu hấp phụ đơn phân tử theo 2 định luật này vẫn là chủ yếu.

c. Phân loại các phương pháp sắc kí [5; 26; 27]

– Trong phương pháp sắc kí, pha động phải là các chất lưu (các chất ở dạng khí hay lỏng), pha tĩnh là các chất ở trạng thái lỏng hoặc rắn.

https://tieulun.hopto.org

Dựa vào trạng thái tập hợp của pha động, người ta chia sắc kí thành 2 nhóm lớn: sắc kí khí và sắc kí lỏng.

Dựa vào cơ chế trao đổi của các chất giữa 2 pha, người ta lại chia các phương pháp sắc kí thành các nhóm nhỏ hơn [5; 26; 27].

Trong bảng 3.8 đưa ra sự phân loại các phương pháp sắc kí dựa trên trạng thái tập hợp của pha động, loại tương tác và sự hình thành sắc kí.

Bảng 3.8. Các dạng sắc kí cơ bản [5; 27; 36]

Dạng sắc kí	Pha động	Pha tĩnh	Cách bố trí pha tĩnh	Cơ chế trao đổi chất
Sắc kí khí:				
1. Sắc kí khí – hấp phụ	Khí	Rắn	Cột	Hấp phụ
2. Sắc kí khí – lỏng	Khí	Lỏng	Cột	Phân bố
Sắc kí lỏng:				
3. Sắc kí lỏng – rắn	Lỏng	Rắn	Cột	Hấp phụ
4. Sắc kí lỏng – lỏng	Lỏng	Lỏng	Cột	Phân bố
5. Sắc kí lỏng – nhựa trao đổi ion (sắc kí trao đổi ion)	Lỏng	Rắn	Cột	Trao đổi ion
6. Sắc kí lớp mỏng	Lỏng	Rắn	Lớp mỏng	Hấp phụ
7. Sắc kí giấy	Lỏng	Lỏng	Lớp mỏng	Phân bố
8. Sắc kí gel (sắc kí rây phân tử)	Lỏng	Lỏng	Giấy sắc kí	Phân bố
9. Sắc kí mao quản	Lỏng	Lỏng	Cột	Theo kích thước phân tử

https://tieulun.hopto.org

d. Cách tiến hành phân tích sắc kí [9; 26; 27]

Tùy thuộc vào cách đưa mẫu vào hệ thống sắc kí và thao tác tiến hành sắc kí, người ta chia cách tiến hành phân tích sắc kí làm 3 loại:

– *Phương pháp tiền lưu*:

Là phương pháp sắc kí đơn giản nhất. Cho hỗn hợp chất A, B,... liên tục chảy qua cột nạp sẵn các chất hấp phụ. Xác định nồng độ các cấu tử của dung dịch chảy ra khỏi cột và xây dựng đồ thị nồng độ các cấu tử phụ thuộc vào thể tích dịch chảy ra khỏi cột (sắc kí đồ hay đường cong thoát, đường cong xuất). Trước tiên dung môi chảy ra đầu tiên, sau đó đến cấu tử A hấp phụ yếu nhất, sau đó đến phần hỗn hợp A + B, v.v...

Phương pháp tiền lưu không cho phép tách hoàn toàn các cấu tử ra khỏi nhau nên thực tế ít được dùng vào mục đích phân tích.

– *Phương pháp rửa giải*:

Cho Vml dung dịch chứa hỗn hợp các cấu tử (ví dụ, hỗn hợp 2 cấu tử A và B, trong đó A có ái hấp thụ lực hấp phụ nhỏ hơn B). Đầu tiên, các cấu tử A và B được giữ lại ở phần trên của cột. Sau đó, người ta cho dung dịch rửa (thường là dung môi hoà tan các cấu tử) chảy qua cột. Lúc đó các cấu tử bị giữ ở phần trên của cột sẽ bị dung môi rửa và đưa dần xuống phía dưới. Cấu tử A có ái lực với cột nhỏ hơn B nên chuyển động xuống dưới nhanh hơn B.

Nếu cột đủ dài và sự chảy của dung dịch rửa thích hợp thì sau một thời gian cho chảy dung dịch rửa, các cấu tử tách thành từng vùng. Các vùng này sẽ tuần tự thoát ra khỏi cột, mỗi vùng lại được cách nhau bằng một phần dung môi.

Trong phương pháp rửa giải, người ta cũng hay dùng những dung dịch chứa một cấu tử có ái lực với cột nhưng phải nhỏ hơn ái lực của các cấu tử cần tách với cột.

https://tieulun.hopto.org

– *Phương pháp rửa đẩy*:

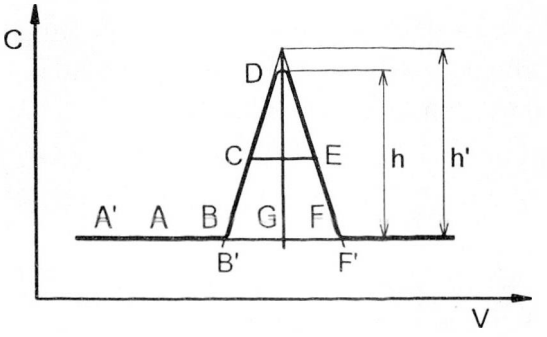
Trong phương pháp này, sau khi đưa mẫu vào cột, ta cho một dung dịch rửa chứa một chất có ái lực với pha tĩnh lớn hơn các cấu tử cần tách chảy qua cột. Các cấu tử cần tách sẽ bị chuyển dần xuống phía dưới. Khi tiến hành quá trình rửa cột, các cấu tử tuần tự thoát ra khỏi cột: đầu tiên là cấu tử tương tác với pha tĩnh yếu nhất, sau đó dần dần đến các cấu tử có ái lực với cột mạnh dần. Khác với phương pháp rửa giải, nồng độ các cấu tử không bị giảm qua quá trình sắc kí.

Nhược điểm của phương pháp này là khó phân biệt các phần riêng của các cấu tử trong dung dịch thoát vì giữa các phần dung dịch thoát chứa các cấu tử không tách khỏi bằng các thể tích dung dịch rửa.

e. Pic sắc kí và các đặc trưng của quá trình rửa giải

Trong phân tích sắc kí, người ta dùng phương pháp rửa giải.

Trong phương pháp này, pha động (chất khí hay lỏng) thoát ra khỏi cột được phân tích liên tục. Dựa vào kết quả phân tích, người ta xây dựng toạ độ: nồng độ chất nghiên cứu và thể tích V của pha động chạy qua cột C = f(V) (hình 3.17).



Hình 3.17. **Các đặc trưng của phân tích sắc kí**

https://tieulun.hopto.org

A' – lúc đưa dung dịch mẫu (hoặc hỗn hợp khí phân tích);

A – lúc xuất hiện cấu tử không bị hấp phụ lên cột;

B – lúc xuất hiện chất phân tích;

Đường A'ABBF là đường không, hay đường chân.

BDF là pic sắc kí (hay đỉnh pic sắc kí).

– Một pic sắc kí thường được đặc trưng bằng:

1) Chiều cao;

2) Độ rộng;

3) Điện tích;

4) Vị trí của pic.

Đường cong một pic sắc kí có thể được mô tả bằng phương trình

$$C = C_{max} \cdot e^{\frac{-(V-V_o)^2}{2\mu_c^2}} \qquad (3.153)$$

Trong đó:

V là thể tích của pha động;

V_o là thể tích của pha động ứng với C_{max};

μ_c là độ lệch chuẩn bằng độ rộng pic ứng với: $\frac{C_{max}}{C} = e^{1/2}$

Chiều cao của pic (tỉ lệ với C_{max} được tính bằng giá trị h hay h', chính là khoảng cách từ đường không đến giao điểm của các tiếp tuyến vẽ từ điểm uốn của đường cong.

Độ rộng của pic được tính bằng khoảng cách giữa 2 điểm trên đường cong ứng với mức chiều cao h($CE = \mu_{0,5}$)

$$B'F' = \mu_K = \omega$$

– Mối liên quan giữa các đại lượng này:

$$\mu_{0,5} = CE = 2{,}36\mu_c \; ; \; \mu_u = 0{,}850\mu_{0,5} = 2\mu_c$$

https://tieulun.hopto.org

$$\mu_K = 1,700\mu_c;\ \mu_{0,5} = \omega = 4\mu_c \qquad (3.154)$$

Ở đây μ_u là giá trị μ ở điểm uốn.

– Thời gian lưu t_r là một đặc trưng quan trọng của hệ thống sắc kí, nó tỉ lệ với thể tích lưu V_r. Trên hình 3.17, đoạn AG tương ứng với V_r thu gọn (hay thể tích lưu quy đổi), còn A'G là thể tích lưu chung; A'G là thời gian lưu chung.

Nếu độ dài của đoạn A'G là I, thì thời gian lưu t_r sẽ là:

$$t_r = \frac{I}{U}$$

Trong đó: U là vận tốc chuyển động của băng ghi.

– Thể tích lưu V_r tỉ lệ với thời gian lưu t_r:

$$V_r = t_r.\omega$$

Trong đó: ω là vận tốc thể tích của pha động (dung dịch hay khí mang) chạy qua cột.

– Thể tích lưu thu gọn V_r' ứng với đoạn AG được xác định bằng hệ thức:

$$V_r' = V_r - V_o$$

V_o tỉ lệ với đoạn A'A có độ dài tương ứng I_o. V_o đặc trưng cho thể tích lưu của cấu tử không hấp phụ (thể tích "chết").

$$t_r' = t_r - t_o$$

t_o tỉ lệ với độ dài I_o đặc trưng cho thời gian lưu của cấu tử không bị hấp phụ lên cột.

– Đối với sắc kí khí, tích số của thể tích lưu thu gọn V_r' với hệ số nén j là thể tích lưu hiệu quả (V_{hq}):

$$V_{hq} = V_r'.\ j$$

https://tieulun.hopto.org

Với hệ số nén: $j = \frac{3}{2} \times \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1}$

Trong đó: P_1 và P_0 là áp suất của khí mang khi vào cột và ra khỏi cột.

– Một đặc trưng quan trọng khác của phương pháp sắc kí khí là thể tích lưu riêng tuyệt đối V_m.

V_m được tính theo công thức:

$$V_m = \frac{V_{hq}}{m} \cdot \frac{273,16}{T'_K}$$

Trong đó:

m là khối lượng của chất hấp phụ;

T'_K là nhiệt độ của cột.

– Thể tích lưu tương đối:

$$V_{td} = \frac{V_{mj}}{V_{mc}}$$

Trong đó:

V_{td} là thể tích lưu tương đối (tìm được trong các sổ tra cứu);

V_{mj} là thể tích lưu riêng tuyệt đối của chất nghiên cứu;

V_{mc} là thể tích lưu riêng tuyệt đối của chất chuẩn.

– Chuẩn số tách K đặc trưng cho khả năng tách hoàn toàn hai cấu tử ra khỏi nhau:

$$K = \frac{\Delta l}{\mu_{0,5}(1) + \mu_{0,5}(2)} = \frac{\Delta V_r}{\mu_{0,5}(1) + \mu_{0,5}(2)} \qquad (3.155)$$

Trong đó:

Δl, ΔV là khoảng cách 2 cực đại của các pic của các cấu tử cần tách;

$\mu_{0,5}$ là độ rộng nửa pic của các cấu tử (1) và (2);

https://tieulun.hopto.org

Chỉ số V chỉ ra rằng đại lượng được đo theo đơn vị thể tích.

Khi K = 1, việc tách hoàn toàn.

Nếu $\mu_1 \approx \mu_2$ thì (3.155) trở thành:

$$K = \frac{\Delta V_r}{2\mu_{0,5}}$$

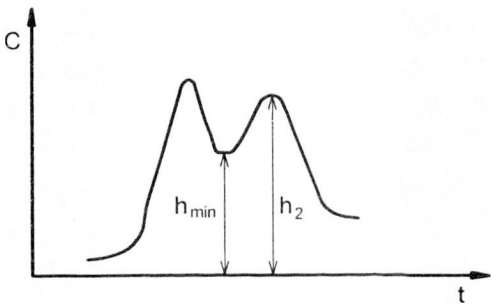
Khi các pic xen phủ lẫn nhau thì khó xác định độ rộng của mỗi pic. Trường hợp này ta có thể ước lượng được độ tách theo hệ thức:

$$\Psi = \frac{h_2 - h_{min}}{h_2}$$

Trong đó:

h_2 là chiều cao của pic ứng với chất có nồng độ bé;

h_{min} là chiều cao của cực tiểu.



Hình 3.18. **Xác định độ tách Ψ**

– Trong phân tích định tính, người ta quan tâm xác định các đặc trưng lưu (thời gian lưu, thể tích lưu) còn trong phân tích định lượng, người ta chú ý đến việc xác định chính xác diện tích hay chiều cao của pic.

https://tieulun.hopto.org

f. Cơ sở lí thuyết của phương pháp sắc kí [5; 26; 27]

Có 2 lí thuyết cơ bản mô tả một cách hình thức quá trình sắc kí lí thuyết đĩa và lí thuyết động học. Dùng 2 lí thuyết này có thể giải thích một cách tổng quát về sự phân bố của các chất trong quá trình sắc kí.

– Lí thuyết đĩa

Lí thuyết đĩa thoạt tiên được áp dụng để mô tả quá trình chưng cất xảy ra trên cột.

Năm 1942, Martin và Singe áp dụng lí thuyết này cho quá trình phân tích sắc kí.

Trong lí thuyết này, cột sắc kí (theo chiều dọc) được chia thành nhiều lớp, mỗi lớp được gọi là một đĩa. Trong một đĩa, cân bằng vật chất được thiết lập rất nhanh giữa pha động và pha tĩnh. Một phần pha động mới đưa vào sẽ làm dịch chuyển cân bằng và đây là nguyên nhân làm cho một phần vật chất được chuyển sang đĩa sau. Ở đĩa này, cân bằng mới lại được thiết lập và vật chất lại được chuyển sang đĩa sau nữa. Do quá trình vừa mô tả ở trên mà chất cần tách sẽ được phân bố trong một số đĩa trong số đĩa này, các đĩa ở phần giữa có nồng độ cực đại so với các đĩa lân cận. Sự phân bố nồng độ chất nghiên cứu dọc theo cột tuân theo phương trình:

$$C = C_{max} \cdot e^{\frac{-(X-X_o)^2}{2lH}} \qquad (3.156)$$

Trong đó:

X là khoảng cách từ đầu cột đến điểm tại đó nồng độ chất nghiên cứu bằng C;

X_o là toạ độ của tâm giữa sắc kí;

H là chiều cao tương đương của đĩa lí thuyết;

l là chiều dài của lớp chất hấp phụ, tưởng tượng được chia thành n đĩa lí thuyết.

https://tieulun.hopto.org

Trong đó: $$n = \frac{l}{H} \quad (3.157)$$

Nếu tử số của phân số trên số mũ của phương trình (3.153) và (3.156) cùng đơn vị đo thì khi so sánh các phương trình này ta có:

$$H = \frac{\mu_c^2}{e} \text{ và số đĩa lí thuyết sẽ bằng } n = \left(\frac{l}{\mu_c}\right)^2 \quad (3.158)$$

Nếu chú ý đến phương trình $\frac{C_{max}}{C} = e^{\frac{1}{2}}$ thì:

$$n = 5{,}55 \cdot \left(\frac{l}{\mu_{0,5}}\right)^2 = 16\left(\frac{l}{\omega}\right)^2 \quad (3.159)$$

Hiệu quả của cột càng cao nếu chiều cao tương đương của đĩa lí thuyết càng bé.

Vậy, lí thuyết đĩa cho phép tính các đặc trưng quan trọng của quá trình sắc kí. Tuy nhiên, lí thuyết mang tính hình thức vì nó có tính gián đoạn, trong khi quá trình sắc kí lại có tính liên tục. Lí thuyết này cũng không tính đến các yếu tố khác trong và ngoài cột ảnh hưởng đến sự dãn rộng của vùng sắc kí như kích thước các hạt hấp phụ, vận tốc pha động, sự khuếch tán v.v...

– Lí thuyết động học [5; 27]

Lí thuyết động học bổ sung các thiếu sót của lí thuyết đĩa. Các đặc trưng của lí thuyết đĩa vẫn giữ nguyên ý nghĩa trong phương pháp lí thuyết động học.

Lí thuyết động học dựa trên mối liên hệ của chiều cao tương đương của đĩa lí thuyết với các yếu tố động học như quá trình

https://tieulun.hopto.org

khuếch tán, sự chậm thiết lập cân bằng và tính không đồng đều của quá trình.

Phương trình Van – Deemter mô tả chiều cao tương đương của đĩa lí thuyết phụ thuộc vận tốc dòng của pha động U:

$$H = A + \frac{B}{U} + C.U \qquad (3.160)$$

Trong đó:

A, B, C là các hằng số;

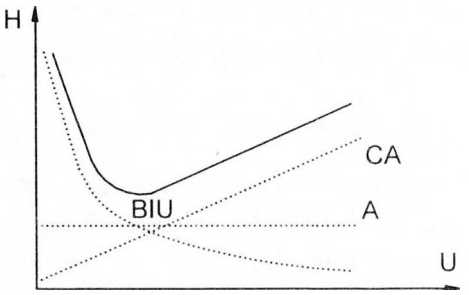
U là vận tốc dòng của pha động.

Hằng số A liên quan đến tác dụng của khuếch tán xoáy; loại khuếch tán này phụ thuộc kích thước hạt hấp phụ và mật độ nhồi cột.

Hằng số B liên quan với hệ số khuếch tán của phân tử trong pha động và chịu ảnh hưởng của tác dụng khuếch tán dọc cột.

Hằng số C đặc trưng cho quá trình hấp phụ và giải hấp phụ, quá trình chuyển khối và một số yếu tố khác.

Ảnh hưởng của mỗi yếu tố thành phần của phương trình (3.160) phụ thuộc pha động được trình bày ở hình 3.19.



Hình 3.19. **Sự phụ thuộc chiều cao đĩa lí thuyết tương đương với tốc độ.**

https://tieulun.hopto.org

Với tốc độ dòng không lớn, chiều cao H của đĩa lí thuyết trước tiên giảm, sau đó lại tăng. Hiệu quả của cột càng cao khi chiều cao của đĩa lí thuyết càng nhỏ ứng đúng cực tiểu của đường cong này. Để tìm vận tốc tối ưu, lấy vi phân phương trình (3.160) theo U, ta có:

$$\frac{dH}{dU} = \frac{-B}{U^2} + C$$

Cực tiểu xảy ra khi $\frac{dH}{dU} = 0$, tức khi vận tốc dòng tối ưu $U_{tư}$:

$$U_{tư} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

Thay giá trị $U_{tư}$ vào (3.160) tìm được chiều cao tối ưu $H_{tư}$ của đĩa lí thuyết:

$$H_{tư} = A + 2\sqrt{BC} \qquad (3.161)$$

Vậy lí thuyết động học cho cơ sở để tối ưu hoá quá trình sắc kí. Thực vậy, khi kết hợp (3.161) và (3.162) ta thấy:

– Đại lượng A trong phương trình không phụ thuộc vận tốc dòng U.

– Khi vận tốc dòng U lớn, thành phần CU lớn, độ hiệu quả của cột kém do các chất không kịp trao đổi và cân bằng trao đổi chưa kịp thiết lập.

– Nếu vận tốc dòng quá bé thì số hạng B/U lớn, nghĩa là vùng sắc kí bị dãn rộng.

Vận tốc dòng tối ưu được xác định bằng (3.161). Vận tốc dòng tối ưu trong sắc kí lỏng thường bé hơn trong sắc kí khí 10^4 lần; trong sắc kí lỏng, thời gian phân tích kéo dài hơn so với trong sắc kí khí.

https://tieulun.hopto.org

Hiện nay, nhờ kĩ thuật sắc khí lỏng cao áp, ta có thể tăng vận tốc dòng mà hiệu quả tách vẫn tốt vì có thể tăng độ dài của cột.

Ngoài các yếu tố trên, còn có các yếu tố khác ngoài cột làm dãn rộng vùng sắc kí:

– Độ tập trung của mẫu khi đưa vào cột (hoặc trên giấy) trên lớp mỏng ở lớp đầu cột, nếu đưa mẫu vào càng loang rộng thì vùng càng bị dãn rộng.

– Sự phụ thuộc của hệ số phân bố vào nồng độ chất. Điều này thường xảy ra với sắc kí lỏng, làm cho pic sắc kí không còn đối xứng khi tăng nồng độ dung dịch. Do đó, không nên tách sắc kí với các dung dịch có nồng độ dung dịch quá lớn.

g. Các thiết bị dùng trong phương pháp sắc kí

Chi tiết về vấn đề này độc giả có thể xem ở [5; 26; 27].

4.2.2. Các phương pháp sắc kí [5; 27]

4.2.2.1. Sắc kí lỏng dạng cột (sắc kí lỏng hiệu suất cao) [27]

a. Đặc điểm chung của sắc kí lỏng dạng cột

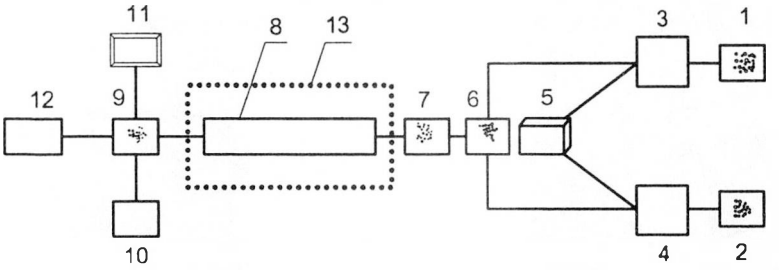
Hiện nay nhờ những cải tiến về thiết bị như dạng cột, cách nạp mẫu, chất hấp phụ, người ta có thể nhận được các kết quả phân tích có độ nhạy, độ chọn lọc cao hơn và được gọi là phương pháp sắc kí lỏng, hiệu suất cao. Đây là một trong các phương pháp phân tích chính để phân tích các hợp chất hữu cơ.

Thiết bị hiện đại của phương pháp sắc kí lỏng hiệu suất cao (hình 3.20) bao gồm 2 máy bơm (3), (4) được điều khiển bằng bộ vi xử lí (5) theo một chương trình chọn trước. Thành phần và tốc độ nạp dung dịch rửa vào hệ thống sắc kí được điều khiển.

Theo chế độ chọn trước theo chương trình (tuyến tính, lũy thừa hay mối quan hệ bất kì), tùy thuộc điều kiện phân tích. Để tăng nhanh tốc độ phân tích mẫu, người ta thường dùng các bơm có áp suất cao (đến 40MPa). Mẫu được đưa trực tiếp vào

https://tieulun.hopto.org

dòng dung dịch rửa nhờ cấu trúc bơm đặc biệt (7). Sau khi đi qua cột sắc kí (8), các chất phân tích được dò tìm bằng một detector (máy dò tìm) có độ nhạy cao (9). Tín hiệu sắc kí được ghi lại nhờ một cấu trúc ghi thường là một máy tính cá nhân (11). Khi cần thiết, người ta có thể thu nhận từng phần dung dịch thoát một cách tự động theo yêu cầu.



Hình 3.20. **Sơ đồ thiết bị hiện đại của phương pháp sắc kí lỏng hiệu suất cao**

1, 2 – bình dung dịch rửa
3, 4 – bơm
5 – bộ điều khiển
6 – buồng hộp
7 – ống phun
8 – cột sắc kí
9 – detector
10 – bộ ghi
11 – khối xử lí kết quả phân tích
12 – bộ thu sản phẩm
13 – ống nhiệt.

Trong phương pháp sắc kí lỏng hiệu suất cao (SKLHSC) thường dùng áp suất cao nên đôi khi người ta gọi là phương pháp sắc kí lỏng cao áp (SKLCA).

Trong SKLHSC, cột sắc kí thường được chế tạo bằng thép không gỉ có đường kính trong 2 ÷ 6mm và dài 10 ÷ 25cm, mặt trong phải được đánh bóng. Cột được nạp các chất hấp phụ với các hạt có kích thước 3,5 hay 10μm có dạng hình cầu. Để nạp chất hấp phụ vào cột, phải bơm chất hấp phụ ở dạng huyền phù trong dung môi chọn trước với áp suất 80MPa. Những cột loại

https://tieulun.hopto.org

này có khả năng tách rất cao (40 ÷ 150000 đĩa lí thuyết cho 1 mét cột), gấp hàng trăm lần loại cột bình thường.

Detector: quang phổ kế độ nhạy cao, nhận dạng được các hợp chất đến nồng độ nhỏ 10^{-10}M trong miền UV–VIS (190 – 800nm). Đối với các chất không màu, người ta dùng máy đo chiết suất vi sai. Đối với chất oxi hoá – khử dùng bộ dò tìm điện hoá, đo điện thế, cực phổ, huỳnh quang, đo độ dẫn điện (sắc kí trao đổi ion).

Pha tĩnh: Trong sắc kí lỏng, pha tĩnh thường không hoà lẫn với pha động. Pha tĩnh có thể ở dạng rắn hoặc lỏng.

Pha tĩnh ở dạng rắn: sắc kí lỏng – rắn (silicagel, oxit nhôm, chất hấp phụ biến tính).

Pha tĩnh ở dạng lỏng: sắc kí lỏng – lỏng.

b. Sắc kí lỏng – rắn

Phương pháp sắc kí lỏng – rắn trên cột thường được sử dụng để tách và phân tích các hợp chất hữu cơ.

Có 2 cách sử dụng sắc kí lỏng – rắn:

– Phương pháp sử dụng chất hấp phụ phân cực kết hợp với dung dịch rửa không phân cực (thuận pha).

– Phương pháp sử dụng chất hấp phụ không phân cực kết hợp với dung dịch rửa phân cực (ngược pha).

Trong phương pháp sắc kí lỏng – rắn cần chọn đúng chất làm dung dịch rửa cũng như chọn đúng chất hấp phụ.

Khi thay đổi dung dịch rửa khác nhau, cân bằng trong sắc kí ngược pha thiết lập nhanh hơn trong sắc kí thuận pha nhiều lần. Vì vậy, ngày nay trong phân tích sắc kí thường dùng sắc kí ngược pha với dung dịch rửa là nước và rượu – nước.

Phương pháp sắc kí hấp phụ lỏng (sắc kí lỏng – rắn) đóng vai trò quan trọng trong việc tách, phân tích các hợp chất khó bay hơi, các hợp chất ít bền. Đặc biệt, những năm 70 của thế kỉ

https://tieulun.hopto.org

XX trở lại đây, phương pháp SKLHSC cho phép tách hiệu quả các hợp chất không phân cực hoặc ít phân cực.

4.2.2.2. Sắc kí trao đổi ion

Sắc kí trao đổi ion là một dạng sắc kí lỏng – rắn. Pha tĩnh là một loại hợp chất có khả năng trao đổi ion (cation và anion). Quá trình sắc kí xảy ra dựa vào phản ứng trao đổi ion giữa các thành phần trong pha động và chất trao đổi ion nạp sẵn trong cột sắc kí. Chất trao đổi ion là các ionit (gồm cationit – nhựa trao đổi cation và anionit – nhựa trao đổi anion).

– Các ionit có một số đặc trưng quan trọng sau:

+ Dung lượng trao đổi;

+ Tính trương của nhựa;

+ Tính chọn lọc của nhựa trao đổi ion;

– Cân bằng trao đổi ion:

+ Chu trình trao đổi ion;

+ Hằng số cân bằng trao đổi ion;

+ Hệ số phân bố;

+ Hệ số tách.

Những vấn đề chi tiết của phương pháp sắc kí trao đổi ion độc giả có thể xem ở [5; 9; 10; 26; 27]

Ứng dụng của sắc kí trao đổi ion

– Ứng dụng để tách các ion (cation và anion);

– Điều chế nước cất (dùng 2 cột, một cột đựng cationit (để trao đổi với các cation) và một cột chứa anionit (để trao đổi ion các anion);

– Làm sạch các dung dịch;

– Làm giàu các dung dịch loãng, hàm lượng chất phân tích nhỏ;

– Ứng dụng để chế tạo màng trao đổi ion.

Ứng dụng này cho phép làm sạch nước hoặc làm ngọt nước biển (chi tiết xem ở [26; 27]).

https://tieulun.hopto.org

4.2.2.3. Sắc kí lỏng – lỏng

Về bản chất, phương pháp sắc kí lỏng – lỏng chính là phương pháp sắc kí phân bố. Pha động là dung dịch nước, còn pha tĩnh thường là dung môi không pha lẫn với nước.

Cột sắc kí được nạp đầy một chất mang rắn trên bề mặt có phủ một lớp màng mỏng dùng làm pha tĩnh. Chất lỏng phủ trên chất mang là pha tĩnh, còn dung dịch chứa cấu tử nghiên cứu chảy qua cột là pha động lỏng.

Sự tách các chất trong sắc kí lỏng – lỏng dựa vào sự khác nhau của các hệ số phân bố của các chất giữa các dung môi không hoà lẫn. Hệ số phân bố của các chất được xác định bằng biểu thức:

$$K_{d/t} = \frac{C_d}{C_t}$$

Trong đó C_d, C_t là nồng độ chất nghiên cứu trong pha động và pha tĩnh.

Phương pháp sắc kí lỏng – lỏng trên cột được áp dụng để phân tích định tính (dựa vào việc xác định các đặc trưng lưu của quá trình sắc kí kết hợp với việc kiểm tra các đặc trưng lưu với mẫu chuẩn) và xác định định lượng (dựa vào việc đo điện tích hoặc chiều cao của pic và xác định định lượng theo phương pháp đường chuẩn).

Phương pháp sắc kí lỏng – lỏng thường được ứng dụng phân tích các hợp chất hữu cơ.

4.2.2.4. Sắc kí lớp mỏng

Về bản chất đây là hệ sắc kí lỏng – rắn mà pha tĩnh được trải thành lớp mỏng trên bằng kính, nhựa hay kim loại. Giọt

https://tieulun.hopto.org

dung dịch mẫu nghiên cứu được nhỏ trên đường xuất phát cách rìa bản 2÷3cm, còn rìa bản được nhúng vào một dung dịch thích hợp (pha động). Dưới tác dụng của lực mao quản, dung môi sẽ chuyển động dọc theo lớp hấp phụ và chuyển vận các cấu tử của hỗn hợp với các vận tốc khác nhau, dẫn đến việc tách các cấu tử.

Chi tiết xem ở [5; 10; 26; 27].

Phương pháp sắc kí lớp mỏng được ứng dụng để phân tích định tính, phân tích định lượng, phân tích các hợp chất hữu cơ, vô cơ trong nhiều đối tượng phân tích phức tạp khác nhau.

4.2.2.5. Sắc kí giấy

Về bản chất, đây là loại sắc kí lỏng – lỏng. Pha động là chất lỏng thường là hỗn hợp của 2 hay nhiều dung môi khác nhau. Pha tĩnh lỏng được tẩm vào chất mang là loại giấy đặc biệt là giấy sắc kí.

Sắc kí giấy có nhiều điểm giống với sắc kí bản mỏng.

Chi tiết về phương pháp này xem ở [5; 9; 26; 27].

Trong phương pháp sắc kí giấy, ta có thể thực hiện theo các kiểu sau:

– Sắc kí xuống

– Sắc kí lên

– Sắc kí vòng tròn

– Sắc kí 2 chiều (để tách các hỗn hợp phức tạp).

Sắc kí giấy được ứng dụng để phân tích định tính và định lượng các hợp chất hữu cơ, vô cơ; đặc biệt để tách và phân tích các hỗn hợp mà các cấu tử của chúng có các tính chất hoá học gần giống nhau.

https://tieulun.hopto.org

4.2.2.6. Sắc kí gel (sắc kí rây phân tử)

Sắc kí gel là một loại sắc kí dựa trên sự khác nhau về kích thước phân tử của các hợp chất cần tách. Người ta cũng gọi phương pháp sắc kí này là phương pháp sắc kí lọc gel hay sắc kí rây phân tử. Pha tĩnh trong sắc kí gel là dung môi ở trong các lỗ của gel, còn pha động chính là dung môi đó chạy qua; nói cách khác, pha động và pha tĩnh đều cùng một dung môi (hoặc hỗn hợp dung môi). Gel thường dùng được chế tạo từ dextan, poliacrylamit cũng như một số hợp chất thiên nhiên hoặc tổng hợp khác.

Trong sắc kí gel, người ta có thể tách các phân tử có kích thước lớn (không bị hấp phụ lên gel vì kích thước các phân tử này vượt quá kích thước lỗ gel) khỏi các phân tử có kích thước bé. Các phân tử kích thước bé có thể xuyên vào các lỗ của gel, sau đó có thể lấy chúng ra khỏi gel.

Sắc kí gel được dùng để thực hiện phép tách tinh vi vì có thể điều chỉnh kích thước lỗ gel (ví dụ cách thay đổi dung môi để thay đổi độ trương của gel).

Sắc kí gel có thể được thực hiện ở dạng cột hay ở dạng lớp mỏng.

Trong thực tế, người ta hay dùng các loại gel mềm, gel nửa cứng hoặc gel cứng.

Các loại dung môi dùng trong sắc kí gel phải hoà tan được tất cả các cấu tử trong hỗn hợp, thấm ướt trên bề mặt gel nhưng không bị gel hấp phụ.

Ứng dụng của sắc kí gel (hay sắc kí rây phân tử):

– Để xác định sự phân bố các phân tử polime theo kích thước phân tử.

– Phân tích sinh học để tách và làm sạch các polipeptit, protein và các hợp chất phân tử lớn khác.

https://tieulun.hopto.org

4.2.2.7. Phương pháp sắc kí khí [5; 16; 27]

Trong sắc kí khí, pha động là chất khí hoặc hơi.

Pha tĩnh: tùy thuộc trạng thái pha tĩnh mà người ta phân biệt:

– Sắc kí khí hấp phụ (pha tĩnh là chất hấp phụ rắn).

– Sắc kí khí – lỏng (pha tĩnh là màng chất lỏng phủ trên bề mặt chất mang rắn).

a. Cột sắc kí

Cột sắc kí: ống thủy tinh, ống thép, ống đồng, ống chất dẻo đặc biệt.

Đường kính cột = 3÷6mm, thể tích vài chục centimet đến hàng chục mét. Cột có thể có dạng thẳng, hình chữ U hoặc hình xoắn. Bên trong cột thường nhồi những chất hấp phụ rắn (sắc kí hấp phụ) hoặc chất mang có phủ một màng pha tĩnh lỏng (sắc kí khí – lỏng).

Trong sắc kí khí – hấp phụ, chất khí hấp phụ lên bề mặt chất hấp phụ rắn rất đa dạng.

Trong sắc kí khí – hấp phụ, người ta hay dùng các loại chất hấp phụ sau:

– Than hoạt tính không phân cực.

– Chất hấp phụ silicagel.

– Zeolit.

b. Detector

Detector là bộ phận quan trọng trong sắc kí khí. Detector có nhiệm vụ ghi nhận sự thay đổi liên tục của nồng độ hay các tham số khác trong dòng khí thoát ra khỏi cột sắc kí.

https://tieulun.hopto.org

Detector phổ biến là cataromet, đây là detector vi phân. Nguyên tắc làm việc của cataromet là đo điện trở của sợi dây platin hoặc vonfram đốt nóng, mà điện trở của chúng lại phụ thuộc nhiệt độ. Nhiệt độ lại phụ thuộc độ dẫn nhiệt của môi trường. Khi thành phần của dòng khí môi trường thay đổi sẽ làm thay đổi nhiệt độ của sợi dây platin hay vonfram và làm thay đổi điện trở của dây.

Trong sắc kí khí người ta cũng hay dùng detector ngọn lửa. Detector ngọn lửa ion hoá là loại detector nhạy nhất (10^{-12}g chất nghiên cứu).

Detector agon có độ nhạy rất cao.

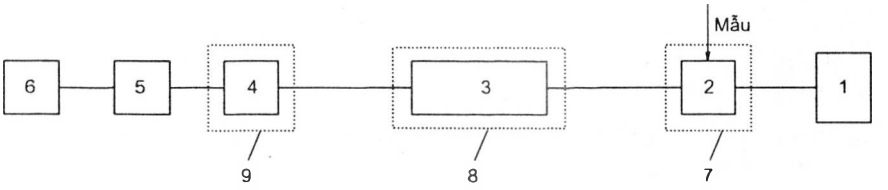
c. Khí mang

Trong sắc kí khí, pha động là một dòng khí tạo ra do một dòng chất khí chọn trước để tải chất nghiên cứu ở thể khí (hơi) qua cột sắc kí (chất khí mang, ví dụ khí N_2, He).

d. Phân tích định tính

Hình 3.21 cho sơ đồ khối của một máy sắc kí khí (chromatograph). Bộ phận quan trọng của máy sắc kí khí là hệ thống cột tách và detector. Nhờ có khí mang chứa trong bình (1), mẫu nghiên cứu từ buồng bay hơi (2) được dẫn vào cột tách sắc kí (3), cột sắc kí được ổn nhiệt theo yêu cầu của phép phân tích nhờ thiết bị ổn nhiệt (8). Quá trình tách xảy ra trên cột sắc kí. Sau khi các cấu tử rời khỏi cột tại các thời điểm khác nhau, sẽ đi vào detector (4), tại đó chúng được chuyển thành tín hiệu điện. Các tín hiệu sẽ được khuếch đại ở bộ khuếch đại (5) và được xử lí vào các bộ vi xử lí đưa ra các số liệu cần thiết trên bộ chỉ thị.

https://tieulun.hopto.org

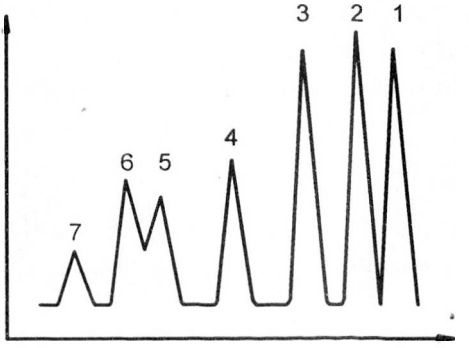


***Hình 3.21.* Sơ đồ khối của máy sắc kí khí**

1. Bình khí mang; 2. Bộ nạp khí; 3. Cột sắc kí; 4. Detector; 5. Bộ khuếch đại; 6. Bộ ghi; 7, 8, 9. Ổn nhiệt.

Phân tích định tính: Trong quá trình sắc kí, ta nhận được sắc kí đồ. Từ sắc kí đồ nhận được các tín hiệu đặc trưng cho từng nguyên tố (pic sắc kí).

Hình 3.22: Cho sắc kí đồ, tách hỗn hợp 7 axit. Để tiến hành phân tích định tính ta cần so sánh kết quả thu được với bảng số liệu trong sổ tra cứu (điều kiện sắc kí phải giống nhau).



***Hình 3.22.* Sắc kí khí đồ của hỗn hợp nước và các axit**

1. Nước; 2. Axit fomic; 3. Axit axetic; 4. Axit propinic; 5. Axit isobutyric; 6. Axit *n*–butyric; 7. Axit valeric.

https://tieulun.hopto.org

e. Phân tích định lượng

– Đặc điểm chung: Phân tích định lượng dựa trên việc đo các tham số khác nhau của các pic sắc kí như chiều cao, độ rộng, diện tích hay thể tích lưu hay tỉ số của thể tích lưu với chiều cao của pic. Các đại lượng, về nguyên tắc, tỉ lệ thuận với nồng độ các cấu tử trong hỗn hợp.

Các phương pháp sắc kí khí định lượng thường được thực hiện theo các phương pháp sau (chi tiết xem ở [27]):

1) Phương pháp chuẩn hoá;

2) Chuẩn hoá theo hệ số hiệu chỉnh;

3) Phương pháp đường chuẩn tuyệt đối;

4) Phương pháp nội chuẩn (chuẩn trong).

f. Ứng dụng của phương pháp sắc kí khí

Ngày nay, phương pháp sắc kí khí được sử dụng để tách, phân chia, phân tích các hỗn hợp hữu cơ và vô cơ khác nhau. Trong phân tích các hợp chất hữu cơ, phương pháp sắc kí khí đóng vai trò chủ đạo. Phương pháp này còn được dùng để phân tích các hỗn hợp phức tạp.

Người ta còn kết hợp sắc kí khí với các phương pháp đo phổ khác như phổ MS, UV– VIS, IR (hồng ngoại).

Ứng dụng chung của phương pháp sắc kí:

Sắc kí phân bố lỏng – lỏng được sử dụng đặc biệt có hiệu quả để phân tích các hợp chất có tính chất hoá học gần nhau như các aminoaxit.

Sắc kí giấy là phương pháp đơn giản, có độ nhạy cao ứng dụng trong phân tích hữu cơ và hoá sinh.

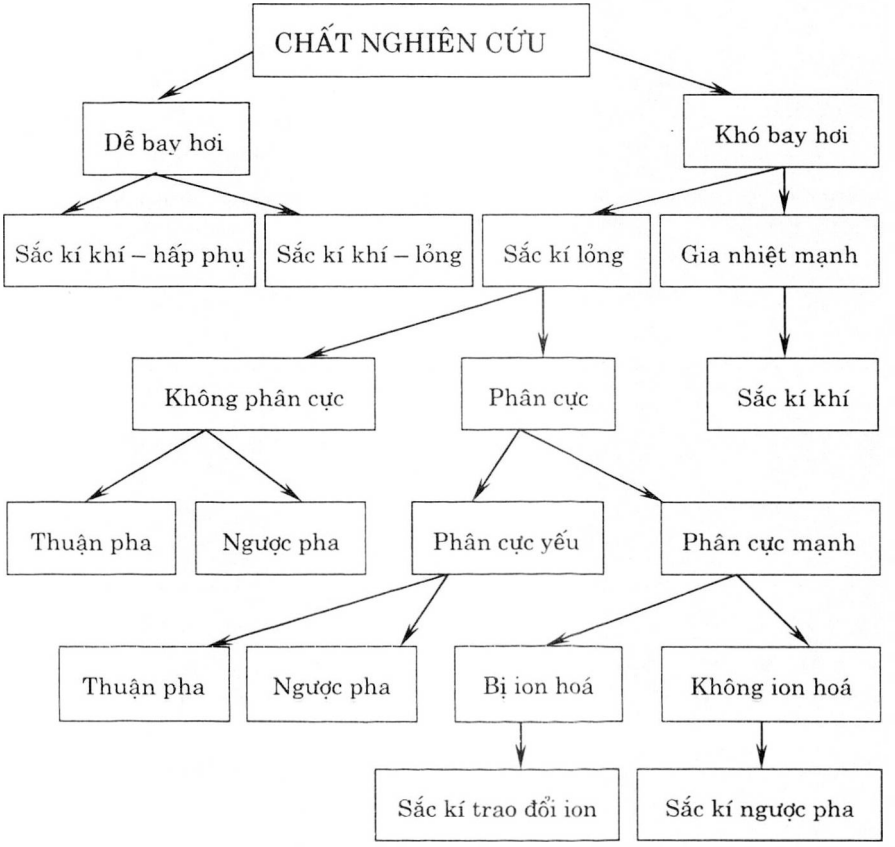
Sắc kí lớp mỏng có độ lặp lại cao, xác định các chất trong các đối tượng thiên nhiên, trong dược phẩm, các mẫu hoá sinh v.v...

https://tieulun.hopto.org

Phương pháp sắc kí trao đổi ion thích hợp cho việc tách, phân tích các hỗn hợp ion phức tạp.

Để ứng dụng có hiệu quả phương pháp sắc kí vào việc phân tích các chất điều quan trọng là cần chọn được một sơ đồ thích hợp cho quá trình tiến hành và quá trình sắc kí.

Dưới đây là các nét chung của sơ đồ cho việc chọn một dạng sắc kí thích hợp trong quá trình phân tích các chất [26].



https://tieulun.hopto.org

Chương 4

CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐO QUANG NGUYÊN TỬ VÙNG PHỔ UV–VIS

1. Đặc điểm chung của nhóm phương pháp đo quang nguyên tử vùng UV–VIS [5; 6; 7; 15; 26; 27]

Ngày nay, để thực hiện phép đo phân tích nguyên tố (tức phương pháp xác định một nguyên tố), người ta thường dùng các sự chuyển đặc trưng cho nguyên tố đó hoặc một số phương pháp phân tích vật lí sau:

1.1. Quan sát sự chuyển các nguyên tử đặc trưng cho nguyên tố hay đưa nguyên tử vào trạng thái khí để quan sát sự chuyển nguyên tử tự do.

1.2. Quan sát sự chuyển các electron bên trong (ví dụ trong phương pháp huỳnh quang nguyên tử Rơnghen (XRF = X – Ray Fluorescence).

1.3. Quan sát sự chuyển các electron lớp f (ví dụ phổ các ion của các nguyên tố đất hiếm). Các phổ này có các pic hẹp, đặc trưng dùng để nhận biết và xác định các nguyên tố đất hiếm.

1.4. Quan sát sự chuyển hạt nhân (các sự chuyển α, β, γ).

1.5. Dùng phương pháp kích hoạt nơtron (phương pháp này có độ nhạy cao, có thể xác định đến 10^{-15} gam).

1.6. Dùng phương pháp đo phổ khối lượng.

1.7. Dùng các phương pháp phân tích nguyên tử vùng UV–VIS (có dùng và không dùng ngọn lửa). Nhóm này gồm 3 phương pháp phân tích nguyên tử vùng UV–VIS sau:

– Phép đo phổ phát xạ nguyên tử (Atomic Emission Spectroscopy AES). Ở đây người ta sử dụng tín hiệu phát xạ

https://tieulun.hopto.org

của các nguyên tử tự do trong ngọn lửa (hay lò graphit) có nhiệt độ cao.

– Phép đo phổ hấp phụ nguyên tử (Atomic Absorption Spectroscopy AAS). Ở đây người ta sử dụng tín hiệu hấp thụ các tia phát xạ cộng hưởng (của chính nguyên tử của nguyên tố cần phân tích) bởi các nguyên tử tự do trong ngọn lửa (hay lò graphit) có nhiệt độ cao (từ 2000 – 3000^0C).

– Phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử (Atomic Fluorescence Spectroscopy AFS). Ở đây người ta sử dụng tín hiệu phát huỳnh quang nguyên tử bởi các nguyên tử tự do tạo ra trong ngọn lửa (hay lò graphit) có nhiệt độ cao.

Trong 3 phương pháp AES, AAS, AFS, các nguyên tố ở cách xa nhau (dạng hơi, khí); phổ là các vạch hẹp, đơn giản, đặc trưng cho nguyên tử của nguyên tố cần xác định. Ba phương pháp này được sử dụng có hiệu quả cao để xác định định tính, định lượng các chất trong các đối tượng phân tích khác nhau. Ba phương pháp này có độ nhạy, độ chọn lọc, độ tin cậy cao. Ví dụ, phương pháp AAS (dùng lò graphit, nhiệt độ $\sqcup 3000^0$C, cho phép xác định với độ nhạy cỡ ppb).

Đặc điểm chung của 3 phương pháp AES, AAS, AFS là:

a. Phải dùng ngọn lửa (tạo ra bằng cách dùng hỗn hợp khí oxi hoá và khí nhiên liệu, ví dụ C_2H_2) có nhiệt độ cao (2000 → 2500^0C) để thực hiện quá trình nguyên tử hoá mẫu, tức quá trình chuyển mẫu phân tích ở dạng phân tử thành dạng các nguyên tử tự do.

Ngọn lửa cần có các yêu cầu sau:

+ Ngọn lửa có hiệu quả cao (có nhiệt độ cao).

+ Ngọn lửa cho kết quả phân tích với độ lặp tốt.

+ Ngọn lửa cho khả năng dự đoán được tính chất của nguyên tố cần xác định.

https://tieulun.hopto.org

Để có những ngọn lửa này, người ta dùng hệ đèn thẳng hay hệ đèn có trộn trước nhiên liệu.

Chi tiết 2 loại đèn này xin xem ở [6], trang 107 – 108. Ở đây, dung dịch phân tích được bơm phun sương vào ngọn lửa, tạo điều kiện tối ưu cho quá trình nguyên tử hoá mẫu.

Trong ngọn lửa nhiệt độ cao lần lượt xảy ra các quá trình sau:

+ Quá trình phun sương dung dịch phân tích tạo ra các hạt nhỏ như sương mù;

+ Sự bay hơi các phân tử dung môi (đề solvat);

+ Sự tạo ra hơi;

+ Sự tạo ra các nguyên tử tự do từ phân tử chất phân tích.

+ Sự ion hoá các kim loại kiềm, kiềm thổ có năng lượng ion hoá thấp. Quá trình này không có lợi cho phương pháp phân tích.

b. Có thể sử dụng phương pháp nguyên tử hoá không dùng ngọn lửa. Trong trường hợp này, để có nhiệt độ cao (2000 – 3000^{0}C), người ta dùng lò graphit (có 2 điện cực than chì, một ống than chì dòng điện có cường độ ~300A, nhiệt độ ~3000^{0}C), tia lửa điện hay điện hồ quang, dùng plasma tần số vô tuyến, vi sóng.

Phương pháp không dùng ngọn lửa cho độ nhạy cao hơn (ví dụ trong phương pháp AAS dùng lò graphit, có thể xác định hàm lượng cỡ ppb).

Trong phép đo phổ dùng ngọn lửa, ta thường gặp các loại sai số sau:

– Sai số gây ra do photphat: Khi xác định canxi, nếu có mặt photphat thì tạo ra photphat canxi bay hơi chậm, gây sai số cho phép phân tích.

– Sai số khi tạo hơi do tạo ra nhôm oxit (Al_2O_3) chịu nhiệt bay hơi chậm. Hiện tượng này cũng thường thấy ở các nguyên tố

https://tieulun.hopto.org

như Ti, Zr, V, Ta,... Các nguyên tố này có khả năng tạo ra các oxit chịu nhiệt, bay hơi chậm tương tự oxit nhôm. Để khắc phục sai số này, người ta thường đưa vào dung dịch phân tích chất tạo phức EDTA.

– Sai số quang phổ: Khi xác định kim loại kiềm, ta thường phạm sai số này.

Ví dụ: Khi xác định rubidi (Rb), nếu có mặt kali (K) thường thấy hàm lượng Rb tăng lên, tức phạm sai số dương.

Có thể giải thích sai số này như sau:

Ở nhiệt độ cao xảy ra quá trình ion hoá các kim loại có năng lượng ion hoá thấp. Sự tạo ra electron làm chuyển dịch cân bằng tạo ra nguyên tử tự do Rb nhiều hơn bình thường.

$$Rb \rightleftharpoons Rb^+ + e \quad (1)$$

$$K \rightleftharpoons K^+ + e \quad (2)$$

Trong các phương pháp AES, AAS, AFS, mẫu phân tích thường được chuẩn bị ở dạng dung dịch để phun sương thuận tiện.

Phép đo phổ nguyên tử có ứng dụng rộng rãi trong phân tích định tính và định lượng dựa trên sự hấp thụ hay phát xạ các bức xạ Rơnghen, khả kiến hay tử ngoại. Trong trường hợp hấp thụ bức xạ Rơnghen, ta có phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử Rơnghen (X – AAS).

Trong bảng 4.1 có dẫn ra các phương pháp khác nhau dựa trên phép đo phổ AES, AAS. Các phương pháp này có độ nhạy, độ chọn lọc, tốc độ cao, phân tích thuận tiện. Hai phương pháp này thuộc nhóm các phương pháp chọn lọc nhất. Dùng các phương pháp này có thể xác định gần 70 nguyên tố. Độ nhạy thường nằm trong khoảng $10^{-1} – 10^{-7}$%. Phép phân tích nguyên tử thường được thực hiện trong vài phút.

https://tieulun.hopto.org

Các máy nguyên tử hoá không dùng ngọn lửa có độ nhạy rất cao ở một thể tích mẫu rất nhỏ, chỉ cần 6,5 → 10µl, giới hạn phát hiện đạt từ 10^{-10} → 10^{-13} gam chất được xác định.

Độ lặp lại tương đối của các phương pháp không dùng ngọn lửa thường dao động trong các giới hạn từ 5 → 10%, ở sự nguyên tử hoá có dùng ngọn lửa có thể chờ đợi độ lặp lại cỡ từ 1 → 2%.

Bảng 4.1. Các giới hạn phát hiện của một số nguyên tố xác định bằng phương pháp AAS, AES dùng ngọn lửa

Nguyên tố	Độ dài sóng, nm	Giới hạn phát hiện, mg/l		
		Phát xạ ngọn lửa (AES)	Hấp thụ dùng ngọn lửa (a) (AAS)	Hấp thụ không dùng ngọn lửa (b)
Nhôm	3,962 309,3	0,005 (N_2O)	0,1 (N_2O)	0,03
Canxi	422,7	0,005 (không khí)	0,002 (không khí)	0,0003
Cadimi	326,1 228,8	2 (N_2O)		0,0001
Crom	425,4 357,9	0,005 (N_2O)	0,005 (không khí)	
Sắt	372,0 248,3	0,05		0,003
Liti	670,8	0,00003 (N_2O)	0,005 (không khí)	0,005
Magie	285,2	0,005 (N_2O)	0,0003 (không khí)	0,00006
Kali	766,5	0,0005 (không khí)	0,005 (không khí)	0,0009
Natri	589,0	0,0005 (không khí)	0,002 (không khí)	0,0001

https://tieulun.hopto.org

Ghi chú:

(a). Các số liệu khi dùng ngọn lửa axetylen (C_2H_2) với chất khí oxi hoá (trong ngoặc).

(b). Theo International Scientific Communication [33].

2. Phương pháp đo phổ phát xạ nguyên tử

2.1. Đặc điểm của phương pháp

Phương pháp này do Busen và Krirchhoft phát minh vào năm 1858, được sử dụng trong việc tìm ra các nguyên tố hoá học mới, được ứng dụng vào các mục đích phân tích định tính, bán định lượng và phân tích định lượng.

Phương pháp được sử dụng để định lượng hầu hết các kim loại và nhiều phi kim như P, Si, As, C và B với độ nhạy đến 0,001% (hoặc thấp hơn).

Phương pháp này có ưu điểm nổi trội là: một lần phân tích có thể xác định đồng thời được nhiều nguyên tố và phân tích được các đối tượng phân tích ở xa dựa vào ánh sáng phát xạ từ các đối tượng đó.

2.2. Sự tạo thành phổ phát xạ nguyên tử

Phương pháp phổ phát xạ nguyên tử AES dựa vào việc đo bước sóng, cường độ và các đặc trưng khác của các bức xạ điện từ do các nguyên tử hay ion ở trạng thái hơi phát ra. Việc phát ra các bức xạ điện từ trong miền ánh sáng quang học của các nguyên tử là do sự thay đổi trạng thái năng lượng của nguyên tử.

Theo thuyết cấu tạo nguyên tử, các nguyên tử chỉ có thể có một số mức năng lượng gián đoạn E_0, E_1, E_2,... mà không có các trạng thái năng lượng trung gian, ví dụ, giữa E_0 và E_1 v.v...

https://tieulun.hopto.org

Trong điều kiện bình thường, các nguyên tử ở trạng thái năng lượng cơ bản. Khi ta cấp năng lượng cho nguyên tử một cách nào đó (ví dụ ngọn lửa hồ quang, tia lửa điện v.v...), các nguyên tử có thể chuyển sang mức năng lượng cao hơn E_1, E_2, E_3... E_n v.v.... Các nguyên tử chuyển sang trạng thái kích thích, còn gọi là bị kích thích.

Sau một khoảng thời gian ngắn (10^{-7} – 10^{-8} giây) các nguyên tử ở trạng thái kích thích tự trở về trạng thái năng lượng thấp hơn (trạng thái cơ bản hay trạng thái kích thích nào đó ở mức năng lượng thấp hơn).

Năng lượng ΔE được nguyên tử giải phóng dưới dạng các lượng tử ánh sáng $h\nu$:

$$\Delta E = h\nu \tag{4.1}$$

Tần số ν của ánh sáng được xác định theo hệ thức:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_A^* - E_A}{h} = \frac{E_A^*}{h} - \frac{E_A}{h} \tag{4.2}$$

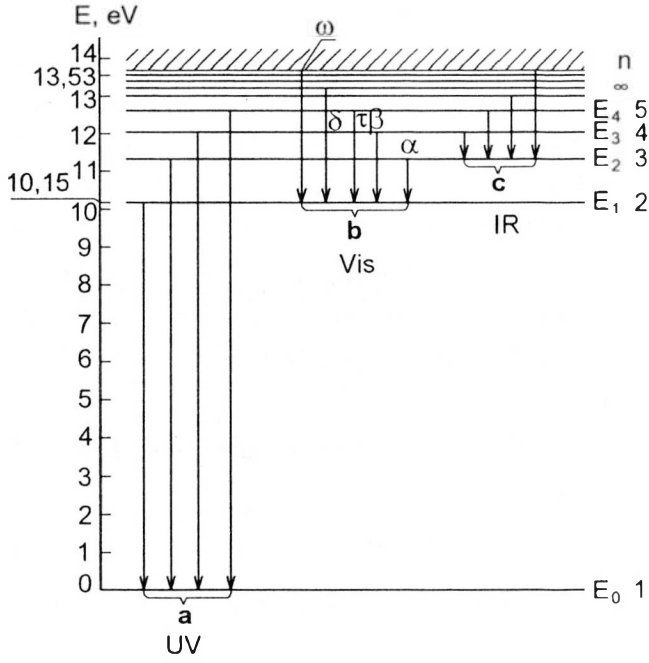
Trong đó: E_A^*, E_A là năng lượng của nguyên tử ở trạng thái kích thích và trạng thái năng lượng thấp hơn.

Nếu dùng số sóng $\bar{\nu}$ ta có:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_A^* - E_A}{hc} = \frac{E_A^*}{hc} - \frac{E_A}{hc} \tag{4.3}$$

Các nguyên tử từ trạng thái A chuyển thành trạng thái A^* do nguyên tử nhận năng lượng từ các nguồn cao tần, các tia bức xạ năng lượng cao, v.v... Từ trạng thái năng lượng A^*, các nguyên tử trở về trạng thái năng lượng thấp hơn kèm theo hiện tượng phát xạ các vạch quang phổ phát xạ nguyên tử (hình 4.1).

https://tieulun.hopto.org



Hình 4.1

a. Dãy chính (tử ngoại chân không);
b. Dãy phụ I (nhìn thấy);
c. Dãy phụ II (hồng ngoại).

2.3. Bản chất của phương pháp phát xạ nguyên tử

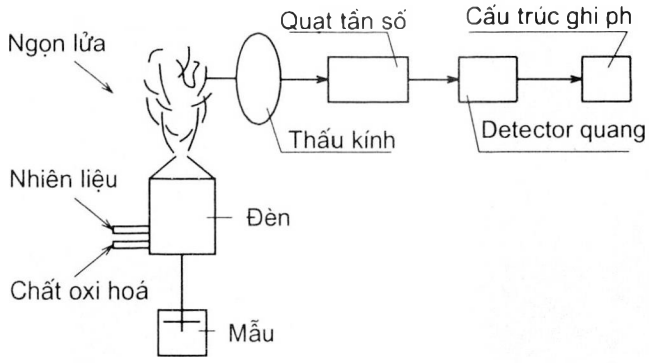
Trong ngọn lửa nhiệt độ cao (hay lò graphit, tia lửa điện, điện hồ quang, plasma v.v...), từ các phân tử chất nghiên cứu tạo ra các nguyên tử tự do, các nguyên tử tự do này do hấp thụ năng lượng bên ngoài đã chuyển từ trạng thái cơ bản lên các mức năng lượng kích thích, lúc trở về kèm theo sự phát phổ phát xạ nguyên tử đặc trưng cho nguyên tố cần xác định.

Phổ phát xạ nguyên tử được dùng để phân tích định tính, bán định lượng và định lượng.

https://tieulun.hopto.org

2.4. Sơ đồ phổ kế phát xạ nguyên tử

Trên hình 4.2 có ghi sơ đồ phổ kế phát xạ nguyên tử:



Hình 4.2. **Sơ đồ phổ kế phát xạ nguyên tử (AES) dùng ngọn lửa**

Trong sơ đồ này, đầu tiên dung dịch nghiên cứu được phun sương ở buồng đốt gặp các chất khí oxi hoá và khí nhiên liệu sẽ cháy tạo ra ngọn lửa có nhiệt độ cao (từ 2000 – 3000^{0}C). Trong ngọn lửa nhiệt độ cao này, các nguyên tử tự do sẽ phát bức xạ đặc trưng tại một bước sóng xác định. Máy tạo ánh sáng đơn sắc monochromator, được dùng để chọn bước sóng thích hợp λ, sau đó bức xạ phát xạ đặc trưng của nguyên tử được chuyển đến detector và sau khi được khuếch đại được chuyển đến cấu trúc ghi phổ phát xạ.

2.5. Sự kích thích và sự phát xạ

Để nhận được độ nhạy cao, trong phép đo phổ phát xạ nguyên tử cần cung cấp ngọn lửa (hay một phương pháp không dùng ngọn lửa) có nhiệt độ cao. Điều này được thấy rõ trong phương trình Bonzman:

https://tieulun.hopto.org

$$N_m^* = N_m \cdot \left(\frac{Gu}{B(T)} \right) \cdot e^{-Eu/KT} \qquad (4.4)$$

Trong đó:

N_m^* là số nguyên tử bị kích thích trong ngọn lửa;

N_m là số các nguyên tử tự do trong ngọn lửa;

Gu là trọng lượng thống kê (tách ra) của trạng thái nguyên tử bị kích thích;

B(T) là hàm phân bố của các nguyên tử theo tất cả các trạng thái;

Eu là năng lượng của trạng thái kích thích;

K là hằng số Bonzman;

T là nhiệt độ tuyệt đối.

Từ phương trình Bonzman (4.4) ta thấy: khi tăng nhiệt độ (T) thì số các nguyên tử bị kích thích N^* tăng, độ nhạy tăng.

Công suất của phổ phát xạ nguyên tử (P_T) được tính theo phương trình:

$$P_T = (h\nu_0).(N_m^*, A_T) \qquad (4.5)$$

Ở đây: $h\nu_0$ là năng lượng E của mỗi lần chuyển;

h là hằng số Planck ($6,624.10^{-34}$ jun.giây);

ν_0 là tần số (giây $^{-1}$) của pic quan sát được;

A_T là hệ số Anhxtanh (số chuyển trong một giây mà nguyên tử bị kích thích phải có).

Người ta đã chứng minh được rằng: Thông thường số nguyên tử ở trạng thái kích thích không vượt quá 1 – 2% số nguyên tử chung. Đó là lí do để phương pháp hấp thụ nguyên tử có độ nhạy cao hơn phương pháp phát xạ nguyên tử. Đối với một số nguyên tố, phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử có thể

https://tieulun.hopto.org

xác định đến nồng độ 0,1 – 0,001mg/ml. Độ chính xác của phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử rất cao, sai số tương đối ±1 – 4%.

2.6. Cường độ vạch phát xạ nguyên tử

Cường độ vạch quang phổ được đặc trưng bằng độ chói sáng của vạch quang phổ và cường độ vạch quang phổ, được kí hiệu là I.

Cường độ I của vạch phát xạ nguyên tử phụ thuộc vào:

– Điều kiện kích thích phổ;

– Trạng thái vật lí của mẫu nghiên cứu;

– Phụ thuộc vào nồng độ của nguyên tố nghiên cứu trong mẫu.

Sự phụ thuộc của cường độ vạch phát xạ nguyên tử với nồng độ được biểu diễn bằng phương trình Lomakin:

$$I = a.c^b \qquad (4.6)$$

Trong đó a, b là các hằng số phụ thuộc điều kiện kích thích và trạng thái vật lí của mẫu nghiên cứu.

Từ (4.6) ta có:

$$\lg I = \lg a + b \lg c \qquad (4.7)$$

Từ (4.7) ta thấy lgI là hàm tuyến tính lgc

$$\lg I = f(\lg c) \qquad (4.8)$$

Phương trình (4.8) là biểu thức cơ sở cho phương pháp phân tích phổ định lượng.

2.7. Phương pháp phổ phát xạ nguyên tử định tính

Cơ sở của phương pháp phân tích phổ phát xạ nguyên tử định tính dựa vào sự có mặt hay vắng mặt của các vạch phổ phân tích (hay còn gọi là vạch cuối cùng). Vạch phân tích sẽ mất cuối cùng khi ta giảm nồng độ của dung dịch nghiên cứu.

https://tieulun.hopto.org

Vạch này có cường độ mạnh và đặc trưng cho nguyên tử của nguyên tố cần xác định.

2.8. Phương pháp phát xạ nguyên tử định lượng và bán định lượng

Việc phân tích dựa vào việc đo cường độ tuyệt đối I của vạch phổ không đủ chính xác (do nhiều yếu tố không thể kiểm soát được). Để hạn chế ảnh hưởng của các điều kiện kiểm soát được, trong thực tế, người ta không đo cường độ của một vạch phổ riêng biệt mà xác định tỉ lệ cường độ của 2 vạch quang phổ thuộc các nguyên tố khác nhau. Một vạch là của nguyên tố nghiên cứu, một vạch là của nguyên tố khác có trong mẫu. Người ta thường gọi đó là vạch phân tích.

2.8.1. Phổ phát xạ nguyên tử bán định lượng

– Trong phân tích phổ phát xạ nguyên tử bán định lượng, sai số thường mắc phải là ±10%. Tuy có độ chính xác không cao, nhưng do tính đơn giản và có thể phân tích nhanh nên phương pháp được ứng dụng khá rộng rãi, đặc biệt trong phân tích kim loại và hợp kim.

Trong phân tích phổ phát xạ nguyên tử bán định lượng, việc đánh giá cường độ các vạch quang phổ được thực hiện bằng mắt. Quan sát trực tiếp phổ qua thị kính hay trên kính ảnh.

Cách phân tích phổ biến nhất trong phổ phát xạ nguyên tử bán định lượng là phương pháp cặp vạch đồng đẳng. Để phân tích, trước hết người ta phải chọn cặp vạch phân tích (vạch nghiên cứu và vạch so sánh) và cần phải tìm với nồng độ nào của nguyên tố phân tích, các cặp vạch có cường độ bằng nhau.

Ví dụ: Khi tiến hành phân tích tạp chất chì trong thiếc kim loại, cường độ của vạch thiếc ở λ_{Sn} là 276,11 so với cường độ các vạch chì:

https://tieulun.hopto.org

$$\lambda_{Pb} = 280,20 \quad (1)$$

$$\lambda_{Pb} = 282,32 \quad (2)$$

$$\lambda_{Pb} = 287,32 \quad (3)$$

(λ tính bằng nanomet, nm)

Người ta tìm thấy nếu:

$$C_{Pb} = 0,1\% \text{ thì } I_{\lambda(Sn)} = I_{\lambda(Pb)} \quad (1)$$

$$C_{Pb} = 0,6\% \text{ thì } I_{\lambda(Sn)} = I_{\lambda(Pb)} \quad (3) \text{ và}$$

$$C_{Pb} = 1,6\% \text{ thì } I_{\lambda(Sn)} = I_{\lambda(Pb)} \quad (2)$$

Quá trình phân tích như trên có thể thực hiện bằng các máy quang phổ nhìn bằng mắt để xác định một số nguyên tố trong thép (Ni, Cr, W, Mn, v.v...) (máy quang phổ nhìn bằng mắt Stiloscope, Stilometre) có thể phân tích 6, 7 nguyên tố trong vòng vài phút với giới hạn xác định từ 0,01÷0,1%, sai số ±10%.

Phương pháp phân tích phát xạ nguyên tử bán định lượng có thể thực hiện bằng cách nghiên cứu, khảo sát các quang phổ đã ghi trên kính ảnh. Ở đây, phép phân tích có thể thực hiện bằng 2 cách:

Cách 1: Phương pháp so sánh;

Cách 2: Phương pháp hiện vạch.

2.8.2. Phổ phát xạ nguyên tử định lượng

– Đường chuẩn trong phương pháp đo phổ phát xạ nguyên tử dùng ngọn lửa định lượng được vẽ ở hình 4.3 (đường chuẩn của phổ phát xạ nguyên tử của kali).

Chú ý: Trên đường chuẩn ở vùng nồng độ thấp, đường chuẩn bị uốn cong. Hiện tượng này có liên quan đến sự ion hoá

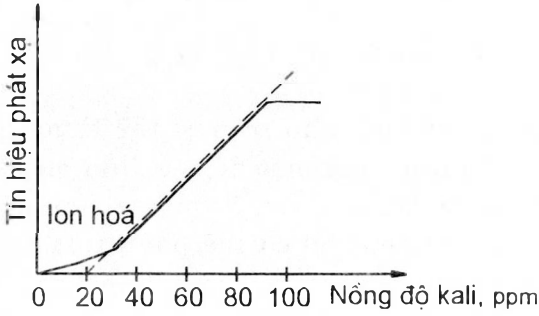
https://tieulun.hopto.org

của kim loại. Vùng nồng độ cao, đường cong chuẩn cũng có sự uốn cong về phía trục hoành. Hiện tượng này có liên quan đến sự hấp thụ của các nguyên tử lạnh hơn ở bờ ngọn lửa.

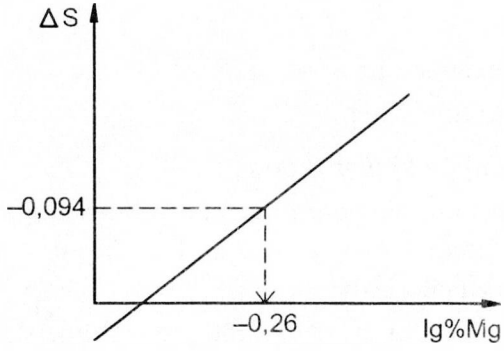
Trong phương pháp ghi độ đen vạch phát xạ trên kính ảnh, cặp vạch phân tích và so sánh:

$$\Delta S = S_{nc} - S_{ss} = a + b \lg C_{nc} \qquad (4.9)$$

Đây là phương trình cơ bản của phương pháp phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử định lượng chụp ảnh.



Hình 4.3. **Đường cong chuẩn phép đo phổ phát xạ nguyên tử khi xác định kali**



Đồ thị chuẩn để xác định hàm lượng (%) của magie trong hợp kim silumin bằng phương pháp đo phổ phát xạ nguyên tử dùng ngọn lửa

Hình 4.4. **Đồ thị chuẩn theo phương pháp 3 mẫu chuẩn**

https://tieulun.hopto.org

Từ phương trình (4.9) người ta đã đi đến các cách phân tích khác nhau trong phương pháp quang phổ chụp ảnh. Phổ biến nhất trong các cách là phương pháp ba mẫu chuẩn.

Cách tiến hành như sau: Ghi phổ mẫu phân tích và mẫu chuẩn trên cùng một kính ảnh với chế độ nguồn kích thích như nhau.

Sau khi chế hoá kính ảnh, người ta đo độ đen của các cặp vạch phân tích. Xây dựng đồ thị chuẩn theo nồng độ mẫu chuẩn. Để tăng độ chính xác của kết quả phân tích, mẫu nghiên cứu cũng như mẫu chuẩn đều được ghi phổ ba lần trên cùng kính ảnh. Đo các giá trị ΔS và lấy giá trị trung bình để xây dựng đồ thị.

Ta có thể thực hiện phép xác định nồng độ chất nghiên cứu theo *phương pháp thêm*. Phương pháp được dùng khi nồng độ chất phân tích nhỏ, cần loại trừ ảnh hưởng của các nguyên tố đi kèm (sai số phông nền).

Cách tiến hành: Chuẩn bị một dãy dung dịch mẫu phân tích có lượng chất phân tích (C_X) như nhau (*Ví dụ*: hút vào các bình định mức Vml như nhau của dung dịch phân tích). Sau đó thêm vào các bình định mức (có Vml dung dịch phân tích) các lượng chất chuẩn của chất phân tích (cùng dạng, cùng điều kiện với mẫu phân tích) rồi đem chụp phổ và đo ΔS như trên. Lập đồ thị $\Delta S = f(\lg C)$ ta sẽ tính được $\lg C_X$, từ đó tính C_X (hình 4.5).

Phương pháp thêm có 3 ưu điểm sau:

– Có thể xác định hàm lượng nhỏ của dung dịch nghiên cứu.

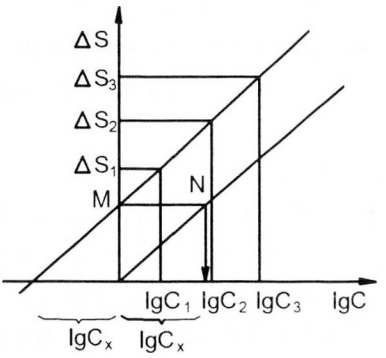
– Có thể loại trừ sai số của nguyên tố cản trở (sai số phông).

– Có thể kiểm tra độ chính xác của phương pháp.

Chú ý: Phổ phát xạ của ngọn lửa (ví dụ ngọn lửa $O_2 + H_2$) cũng có các vạch phát xạ của chính ngọn lửa (2900 – 3300 $\mathring{A}$).

https://tieulun.hopto.org

Do vậy, người ta thường so sánh phổ phát xạ nguyên tử của dung dịch cần phân tích với phổ phát xạ nguyên tử của ngọn lửa.



Hình 4.5. **Phương pháp thêm trong phép phân tích phổ phát xạ nguyên tử định lượng chụp ảnh**

Trong phép đo phổ phát xạ nguyên tử dùng ngọn lửa, nhiệt độ của ngọn lửa phụ thuộc vào hỗn hợp khí oxi hoá và khí nhiên liệu đã chọn. Trong phép đo phổ phát xạ nguyên tử, người ta thường dùng các hỗn hợp khí ghi ở bảng 4.2.

Bảng 4.2. Các hỗn hợp khí được sử dụng trong phép đo phổ phát xạ nguyên tử và nhiệt độ của chúng

Khí nhiên liệu	Khí oxi hoá	Nhiệt độ (°C)
Axetilen	Không khí	2125 – 2400
	Oxit nitơ (N_2O)	2600 – 2800
	Oxi	3060 – 3155
Hiđro	Oxi	2550 – 2700
	Không khí	2000 – 2050

Trong tài liệu [34] có dẫn ra các nồng độ tối thiểu và bước sóng đặc trưng các vạch phổ phát xạ nguyên tử và hấp thụ nguyên tử. Đây là các vạch phổ nhạy nhất cho từng nguyên tố.

https://tieulun.hopto.org

2.9. Ứng dụng của phương pháp đo phổ phát xạ nguyên tử

Phương pháp đo phổ phát xạ nguyên tử là một phương pháp phân tích quan trọng thường được sử dụng rộng rãi trong một số lĩnh vực sau:

– Xác định các kim loại kiềm, kiềm thổ trong các mẫu phân tích ở bệnh viện. Phương pháp phân tích nhanh, tiện lợi, độ nhạy, độ đúng tốt, thích hợp cho phép phân tích nhiều mẫu.

– Xác định hàm lượng các ion kim loại trong các loại nước thải khác nhau.

– Xác định độ cứng của nước.

– Xác định sơ bộ thành phần của mẫu phân tích để chọn quy trình phân tích thích hợp.

– Phân tích nguyên liệu, bán thành phẩm và thành phẩm, trong luyện kim, phân tích đất, đá trong ngành địa chất, kĩ thuật khai khoáng, phân tích nước nguồn, nước công nghiệp, các đối tượng môi trường, y sinh học, phân tích các chất tinh khiết, phân tích thuốc, phân tích vũ trụ (là phương pháp không thể thay thế được và có thể thực hiện được phép phân tích từ xa).

3. Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử [5; 6; 7; 26]

3.1. Đặc điểm chung của phương pháp

Năm 1955, Tiến sĩ người Ôxtralia Alan Yosơ có dự đoán rằng: đến năm 2000 thì các phổ kế hấp thụ nguyên tử sẽ được trang bị cho hầu hết các phòng thí nghiệm trên toàn thế giới. Điều này nói lên tính quan trọng và phổ biến của phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

Phương pháp AAS dựa trên khả năng hấp thụ chọn lọc các bức xạ phát xạ cộng hưởng của nguyên tử ở trạng thái tự do.

https://tieulun.hopto.org

Đối với mỗi nguyên tố, vạch cộng hưởng thường là vạch quang phổ nhạy nhất của phổ phát xạ nguyên tử của chính loại nguyên tử của nguyên tố đó.

Thông thường thì khi hấp thụ bức xạ cộng hưởng, nguyên tử sẽ chuyển từ trạng thái ứng với mức năng lượng cơ bản sang mức năng lượng cao hơn (ở gần mức năng lượng cơ bản nhất), người ta thường gọi đó là *bước chuyển cộng hưởng*.

Trong phương pháp này, các nguyên tử tự do được tạo ra do tác dụng của nguồn nhiệt biến các chất từ trạng thái tập hợp bất kì thành trạng thái nguyên tử, đó là *quá trình nguyên tử hoá*.

Quá trình nguyên tử hoá có thể được thực hiện bằng phương pháp ngọn lửa: phun dung dịch phân tích ở trạng thái aeroson vào ngọn lửa đèn khí; hoặc bằng phương pháp không ngọn lửa: nhờ tác dụng nhiệt của lò graphit. Trong ngọn lửa hay trong lò graphit, chất nghiên cứu bị nhiệt phân và tạo thành các nguyên tử tự do. Trong điều kiện nhiệt độ không quá cao (1500 – 3000^{0}C), đa số các nguyên tử được tạo thành sẽ ở trạng thái cơ bản. Bây giờ nếu ta hướng vào luồng hơi các nguyên tử tự do một chùm bức xạ điện từ (chính là các tia phát xạ từ đèn catot rỗng được làm từ nguyên tố cần xác định) có tần số (ν) bằng tần số cộng hưởng (ν_{ch}), các nguyên tử tự do có thể hấp thụ các bức xạ cộng hưởng này và làm giảm cường độ của chùm bức xạ điện từ. Các nguyên tử tự do (cũng như phân tử) sẽ hấp thụ bức xạ điện từ (chính là hấp thụ các tia phát xạ của chính nó) tuân theo định luật hấp thụ bức xạ điện từ, tức tuân theo định luật Bouguer – Lambert – Beer.

$$A^{\lambda} = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon^{\lambda} l c \qquad (4.10)$$

https://tieulun.hopto.org

Trong đó:

A là mật độ quang;

I_0, I là cường độ ánh sáng (bức xạ điện từ) trước và sau khi bị các nguyên tử tự do hấp thụ;

ε^{λ} là hệ số hấp thụ mol phân tử, phụ thuộc bước sóng λ;

l là độ dày lớp hơi nguyên tử (bề rộng của đèn khí).

Đây là cơ sở vật lí của phép đo phổ phát xạ nguyên tử, nồng độ chất nghiên cứu được xác định dựa vào cường độ vạch phổ phát xạ ($I_{px} = Kc$), mà cường độ này lại tỉ lệ với nồng độ các nguyên tử bị kích thích, thì phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử có cơ sở hoàn toàn khác. Ở đây tín hiệu phân tích (A) lại liên quan đến các nguyên tử tự do không bị kích thích (số nguyên tử tự do bị kích thích chỉ chiếm khoảng $\approx 2\%$, số nguyên tử tự do không bị kích thích $\approx 98\%$).

Đó là lí do để phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử có độ nhạy cao hơn phép đo phổ phát xạ nguyên tử. Đối với một số nguyên tố, phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử cho phép xác định đến nồng độ $0,1 \div 0,001$ mg/ml (Phương pháp hấp thụ nguyên tử dùng ngọn lửa cho phép xác định cỡ 1ppm chất phân tích, phương pháp hấp thụ nguyên tử dùng lò graphit cho phép xác định cỡ 1ppb chất phân tích). Độ chính xác của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử rất cao, sai số tương đối $\pm 1 \div 4\%$.

Phương pháp phân tích khá đơn giản, nhanh, được áp dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khoa học và kĩ thuật, kinh tế quốc dân. Phương pháp được ứng dụng để phân tích gần 70 nguyên tố của bảng tuần hoàn Menđêlêep. Tất nhiên, phải có đủ bộ đèn (Có khi một nguyên tố cần một đèn, cũng có khi có đèn phát phổ

https://tieulun.hopto.org

phát xạ cho vài nguyên tố. Đèn cho một nguyên tố cho phép phân tích chính xác hơn loại đèn cho vài nguyên tố).

3.2. Điều kiện tạo thành phổ hấp thụ nguyên tử

3.2.1. Quá trình nguyên tử hoá

Quá trình nguyên tử hoá biến một chất ở trạng thái tập hợp bất kì (rắn, lỏng, khí) thành trạng thái nguyên tử tự do được gọi là *quá trình nguyên tử hoá*. Quá trình này thường được thực hiện dưới tác dụng của các loại nguồn nhiệt theo phương pháp ngọn lửa hay không ngọn lửa.

Giả thiết kim loại nghiên cứu Me nằm trong dung dịch ở dạng muối MeX. Dung dịch MeX được phun vào ngọn lửa đèn khí (hay được đưa vào lò graphit) ở dạng aeroson. Trong ngọn lửa đèn khí sẽ xảy ra quá trình nhiệt phân của phân tử MeX:

$$MeX \rightleftharpoons Me + X \qquad (4.11)$$

Bên cạnh quá trình (4.11) còn có thể xảy ra các quá trình khác như quá trình tạo các hợp chất như MeO, MeOH, MeH làm giảm nồng độ nguyên tử Me.

Để giảm quá trình tạo hợp chất chứa oxi của kim loại, người ta phải tạo điều kiện để bầu khí ngọn lửa có tính khử mạnh.

Trong ngọn lửa có thể xảy ra quá trình ion hoá nguyên tử tạo thành làm giảm độ nhạy của phép phân tích. Để hạn chế sự ion hoá này, phải đưa vào dung dịch phân tích các chất dễ bị ion hoá để tăng "nền electron" trong bầu khí.

3.2.2. Sự hấp thụ bức xạ cộng hưởng

Khi hướng vào lớp hơi nguyên tử tự do Me chùm bức xạ điện từ (chính là các tia phát xạ phát ra từ đèn catot rỗng

https://tieulun.hopto.org

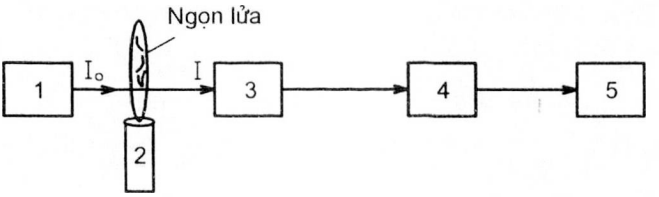
làm bằng chính kim loại cần xác định) có tần số đúng bằng tần số cộng hưởng của nguyên tố kim loại Me, sẽ xảy ra hiện tượng hấp thụ cộng hưởng để chuyển lên các mức năng lượng kích thích gần nhất.

$$Me + h\nu \rightarrow Me^{*} \qquad (4.12)$$

Quá trình hấp thụ (4.12) tuân theo định luật hấp thụ (4.10).

Ở nhiệt độ các nguồn nhiệt không quá cao ($t \leq 3000^{0}C$), đối với nhiều nguyên tố, nồng độ các nguyên tử bị kích thích là không đáng kể (1 – 2% so với nồng độ chung của các nguyên tử tự do) và ít bị thay đổi theo nhiệt độ. Do đó trong phổ hấp thụ nguyên tử, số nguyên tử có khả năng hấp thụ bức xạ cộng hưởng thực tế bằng số nguyên tử chung của nguyên tố cần xác định và ít bị ảnh hưởng của nhiệt độ nguồn nhiệt. Đó là lí do làm cho phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử có độ nhạy cao hơn và thường cho kết quả phân tích chính xác hơn phương pháp đo phổ phát xạ nguyên tử.

3.3. Thiết bị đo phổ hấp thụ nguyên tử



Hình 4.6. **Sơ đồ khối của phổ kế hấp thụ nguyên tử dùng ngọn lửa**

1. Nguồn bức xạ; 2. Đèn; 3. Máy tạo ánh sáng;
4. Detector quang; 5. Cấu trúc ghi phổ.

https://tieulun.hopto.org

Trên hình 4.6 có đưa ra sơ đồ khối của phổ kế hấp thụ nguyên tử. Nguồn bức xạ điện từ (1) được làm từ đèn catot rỗng từ chính các nguyên tố cần xác định. Trong đèn (2) (đèn thẳng hay đèn được trộn trước nhiên liệu, hay trong lò graphit), đám hơi các nguyên tử tự do được tạo ra trong ngọn lửa nhiệt độ cao (2000 – 3000^0C) có khả năng hấp thụ cộng hưởng (hấp thụ chính các tia phát xạ cộng hưởng phát ra từ đèn catot rỗng làm từ chính nguyên tố cần phân tích).

Bộ chọn bức xạ đơn sắc ứng đúng vạch hấp thụ cộng hưởng monochromator (3) cho phép đo phổ hấp thụ nguyên tử. Bức xạ điện từ sau khi đi qua monochromator (3) được chuyển đến cấu trúc ghi và vẽ phổ hấp thụ nguyên tử (5).

Trong phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử, bề rộng của ngọn lửa đóng vai trò như bề dày cuvet trong phép đo phổ hấp thụ phân tử.

Chú ý: Trong phổ phát xạ nguyên tử của đèn catot rỗng có xuất hiện các vạch phát xạ của chính hỗn hợp khí (cần loại trừ phông của ngọn lửa).

Nguồn bức xạ điện từ gồm các đường mảnh (0,01 Å).

– Nguồn phát bức xạ cộng hưởng

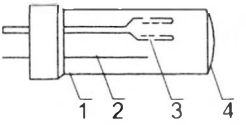
Trong phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử, nguồn phát bức xạ cộng hưởng là một bộ phận quan trọng. Nguồn phát bức xạ cộng hưởng là các nguồn phát bức xạ có độ ổn định cao như các đèn:

+ Catot rỗng.

+ Đèn cao tần hình cầu phát các hồ quang hoặc tia lửa điện của nguyên tố cần xác định.

https://tieulun.hopto.org

Các nguồn này phải phát các vạch phổ hẹp, có độ chói sáng cao và cường độ phải rất ổn định. Trong các loại đèn kể trên thì đèn catot rỗng là nguồn được sử dụng phổ biến nhất.



***Hình 4.7.* Đèn catot rỗng**

1. Bóng thủy tinh; 2. Anot; 3. Catot; 4. Cửa sổ thạch anh.

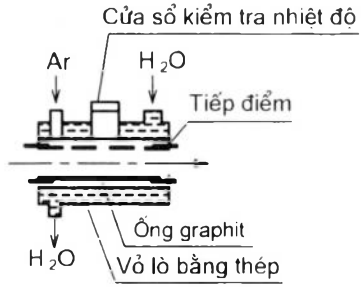
Trên hình 4.7 có vẽ cấu tạo một đèn catot rỗng.

Đèn catot rỗng là một bóng thủy tinh hình trụ, đường kính 3 – 5cm, có cửa sổ bằng thủy tinh hay thạch anh. Anot được chế tạo từ thanh kim loại. Cả 2 cực được đặt trong bóng thủy tinh có chứa khí trơ (agon hay neon) với áp suất không lớn (0,2 – 2MPa). Đèn catot rỗng được nối với bằng dòng điện 300 – 500V, ổn định và phải có độ ổn định cao. Dòng phóng của đèn thường là vài miliampe. Khi đèn làm việc, mật độ dòng ở mặt bên trong catot cao hơn mặt ngoài. Vì vậy, tại lỗ mở của catot sẽ phát sáng. Catot của đèn được chế tạo từ kim loại, hợp kim khó nóng chảy có chứa nguyên tố cần xác định. Các kim loại dễ bị nóng chảy hay các hỗn hống của chúng được tách thành từng lớp mỏng ở mặt trong một catot chế tạo từ một kim loại khác khó nóng chảy.

– *Thiết bị nguyên tử hoá*

Trong phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử, người ta hay dùng ngọn lửa hay lò graphit (hình 4.8) làm phương tiện nguyên tử hoá mẫu.

https://tieulun.hopto.org



Hình 4.8. **Lò graphit**

Đây là loại lò ống bằng graphit có thành mỏng dài 3 – 30mm, đường kính trong 4 – 5mm. Hai đầu lò được kẹp chặt vào hai tiếp điểm graphit dày, chắc. Để lò khỏi bị cháy, người ta luôn thổi quanh lò một luồng agon; dòng khí này cũng ngăn bớt sự thất thoát lượng mẫu đã bay hơi khỏi buồng nguyên tử hoá. Toàn bộ lò được đặt trong bao lạnh, làm lạnh bằng dòng nước. Dung dịch mẫu được đưa tự động vào lò bằng micropipet với lượng 50 – 100μl qua lỗ mở ở giữa lò. Sau khi sấy mẫu, lò được đốt nóng đến nhiệt độ không cao quá 3000^{0}C. Khi đó bã khô của mẫu được bay hơi, hơi mẫu chứa đầy toàn bộ ống lò. Nhiệt độ của lò graphit được điều khiển bằng thiết bị điện tử theo chương trình chọn trước (hình 4.9).

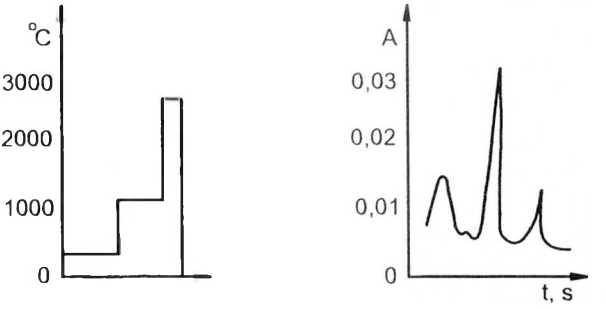
Thường thì nhiệt độ lò được điều khiển theo thời gian và chia làm 3 giai đoạn:

+ Giai đoạn sấy khô (để làm bay hơi dung môi);

+ Giai đoạn tro hoá (hoá phân các cấu tử hữu cơ và đuổi bớt các nguyên tố nền);

+ Giai đoạn nguyên tử hoá (giai đoạn cho bay hơi riêng nguyên tố cần xác định và chuyển nguyên tố cần xác định về trạng thái nguyên tử tự do).

https://tieulun.hopto.org



a) Chương trình hoá nhiệt độ lò graphit b) Tín hiệu tuyệt đối ở các giai đoạn

Hình 4.9

– *Máy phát tia đơn sắc*

Trong phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử, người ta thường dùng loại máy phát tia đơn sắc với phần tử tán sắc là cách tử nhiễu xạ có một khe vào và một hay nhiều khe ra.

Kết quả phân tích nhận được dưới dạng đồ thị, lượng chất nghiên cứu cùng thông tin về độ chính xác, độ tin cậy, v.v...

3.4. Phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử

Việc giảm cường độ của bức xạ cộng hưởng do hiện tượng hấp thụ của các nguyên tử tự do của nguyên tố nghiên cứu tuân theo định luật hấp thụ bức xạ nguyên tử Bauguer – Lambert – Beer.

$$A = \lg \frac{I_o}{I} = \varepsilon^{\lambda} lc \qquad (4.13)$$

Theo (4.13), mật độ quang tỉ lệ thuận với nồng độ chất nghiên cứu trong mẫu.

Ta xác định định lượng theo 2 phương pháp:

https://tieulun.hopto.org

– *Phương pháp đường chuẩn:*

Trong phương pháp đường chuẩn, người ta đo mật độ quang của vài dung dịch chuẩn rồi xây dựng đồ thị $A = f(C_{TC})$. Sau đó đo mật độ quang của dung dịch nghiên cứu với cùng điều kiện đã đo dung dịch chuẩn rồi dựa vào đồ thị (hay tốt nhất dựa vào phương trình đường chuẩn đã xử lí thống kê dạng $A = (a \pm \varepsilon_a) + (b \pm \varepsilon_b).C$) để xác định C_X của dung dịch nghiên cứu.

– *Phương pháp thêm:*

Cách tiến hành tương tự phương pháp thêm trong phép đo phổ phát xạ nguyên tử, chỉ khác là thay cho ΔS (độ đen) ta xây dựng sự phụ thuộc mật độ quang tại vạch phổ cộng hưởng $(\lambda): A^{\lambda} = f(C_{CT})$ và ngoại suy đến $A^{\lambda} = 0$.

Trong trường hợp dùng một dung dịch chuẩn, đầu tiên đo A_X^{λ} của dung dịch nghiên cứu, sau đó thêm vào dung dịch nghiên cứu một nồng độ của dung dịch tiêu chuẩn nguyên tố nghiên cứu, đo mật độ quang của dung dịch đã thêm được A_{X+ch}.

Từ các kết quả ta có:

$$A_X = \varepsilon^{\lambda} l C_X$$

$$A_{X+ch} = \varepsilon^{\lambda} l (C_X + C_{ch}) \rightarrow C_X = C_{ch} \cdot \frac{A_X}{A_{X+ch} - A_X} \qquad (4.14)$$

Phương pháp thêm trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử cũng có 3 ưu điểm như phương pháp đo phổ phát xạ nguyên tử là:

+ Cho phép xác định nồng độ nhỏ của chất nghiên cứu.

+ Loại trừ được sai số phông.

+ Kiểm tra được độ chính xác của phương pháp phân tích.

Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, do thường phải xác định các nồng độ nhỏ nên phương pháp thường được sử dụng khá phổ biến.

https://tieulun.hopto.org

3.5. Cách loại trừ sai số do các nguyên tố đi kèm và sai số phông

Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, người ta khắc phục sai số phông bằng cách dùng 2 phương pháp hiệu chỉnh sai số của phông nền như sau:

– *Hiệu chỉnh sai số phông dùng đèn đơteri* (hiệu chỉnh bằng ánh sáng có bước sóng liên tục).

– *Phương pháp tự đảo*: Ở dòng điện ánh sáng có cường độ thấp, ta đo được tổng tín hiệu của hấp thụ nguyên tử và tín hiệu phông. Còn khi dùng dòng điện ánh sáng có cường độ cao xuất hiện tín hiệu hấp thụ của phông. Sau đó máy tự động trừ đi từ tín hiệu tổng phần tín hiệu phông và nhờ vậy ta chỉ đo được tín hiệu hấp thụ nguyên tử của nguyên tố nghiên cứu.

Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, các vạch phổ hấp thụ cộng hưởng của các nguyên tố đi kèm trong mẫu có khi rất gần nhau (bảng 4.3), dùng monochromator chọn bước sóng thích hợp để đo vạch hấp thụ cộng hưởng của nguyên tố nghiên cứu, loại sự hấp thụ của các nguyên tố đi kèm.

Bảng 4.3. Các nguyên tố, bước sóng λ gây ra cản trở đặc biệt

Nguyên tố cần xác định	Vạch phân tích (nm)	Nguyên tố cản trở	Vạch hấp thụ (nm)
Al	308,215	V	308,211
Ca	422,673	Ge	422,657
Cd	228,802	As	228,812
Co	252,136	In	252,137
Cu	324,754	Eu	324,753

https://tieulun.hopto.org

Nguyên tố cần xác định	Vạch phân tích (nm)	Nguyên tố cản trở	Vạch hấp thụ (nm)
Fe	271,903	Pt	271,904
Ga	403,298	Mn	403,307
Hg	253,652	Co	253,649
Mn	403,307	Ga	403,298
Sb	217,023	Pb	216,999
Si	250,690	V	250,690
Zn	213,856	Fe	213,8589

Lưu ý: Không có một máy tạo ánh sáng đơn sắc nào có thể tách dải bức xạ bé hơn bề rộng của đường hấp thụ nguyên tử (0,002 – 0,005nm).

3.6. Ứng dụng của phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử

Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử được sử dụng rộng rãi trong thực hành phân tích. Cũng như phương pháp đo phổ phát xạ nguyên tử, phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử có những ưu điểm cơ bản sau:

– Phép đo phổ hấp thụ nguyên tử có độ nhạy, độ chọn lọc cao, cho phép xác định đến 70 nguyên tố hoá học. Độ nhạy, 10^{-4} – 10^{-5}%, nếu dùng kĩ thuật nguyên tử hoá không ngọn lửa có thể đạt đến $n.10^{-7}$%. Do vậy, phương pháp này được sử dụng để phân tích các lượng vết trong các đối tượng y học, sinh học, nông nghiệp và kiểm tra các chất có độ tinh khiết cao.

– Do phương pháp có độ nhạy cao, trong nhiều trường hợp không cần phải làm giàu nguyên tố cần xác định, tốn ít mẫu, thời gian phân tích nhanh, không dùng nhiều hoá chất tinh khiết cao khi làm giàu mẫu nên tránh được sự nhiễm bẩn khi xử lí các giai đoạn phức tạp.

https://tieulun.hopto.org

– Kết quả phân tích ổn định, sai số nhỏ (không quá 15% với vùng nồng độ cỡ ppm).

– Với các trang thiết bị hiện nay, đồng thời người ta có thể xác định được nhiều nguyên tố trong mẫu.

Chú ý: Do phương pháp có độ nhạy cao nên sự nhiễm bẩn hoá chất, nước, bình đựng, v.v... có ý nghĩa lớn khi xác định các lượng vết.

Ứng dụng của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử

Do có những ưu điểm nói trên nên phép đo phổ hấp thụ nguyên tử được ứng dụng rộng rãi để xác định định lượng các kim loại, các nguyên tố trong các đối tượng phân tích khác nhau. Do có độ nhạy, độ chính xác và độ chọn lọc cao mà phương pháp này thường được ứng dụng để xác định vi lượng các nguyên tố trong phân tích môi trường, phân tích nước, các sản phẩm công, nông nghiệp, thực phẩm, v.v...

Trong quá trình phân tích, người ta không cần tách, phân chia sơ bộ. Mọi việc chế biến, xử lí sơ bộ mẫu phân tích chỉ nhằm đưa nguyên tố nghiên cứu vào dung dịch và tách dung dịch khỏi các kết tủa không tan (như SiO_2). Giai đoạn phân tích tiếp theo là việc đưa mẫu vào thiết bị nguyên tử hoá và tiến hành ghi phổ hấp thụ nguyên tử.

Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử có thể được ứng dụng để phân tích các đối tượng phân tích khác nhau, đặc biệt các chất có nồng độ bé trong mẫu phân tích. Người ta có thể xác định đến 70 nguyên tố, ví dụ như Mg, Zn, Cu, Co, Pb, Fe, Ag, Ni, Hg, Cd, Au, Hg, As, Se, Sn, Bi, v.v... trong các đối tượng phân tích khác nhau.

Loại phổ kế AAS mới nhất của hãng SHIMADZU 6300 được trang bị hệ thống đèn catot rỗng, bộ đo thủy ngân, bộ đo các nguyên tố tạo khí dạng MeH_3 (ví dụ As, Sn, Se, Bi, Sb, Te), cho phép xác định hàm lượng vết cỡ ppb. Máy còn được trang bị

https://tieulun.hopto.org

hệ thống làm lạnh cho lò graphit, cung cấp khí agon, neon. Các giai đoạn phân tích, xử lí kết quả, điều khiển nhiệt độ, lấy mẫu, chọn bước sóng cộng hưởng, hiệu chỉnh nền, loại trừ sai số cản trở, điều chỉnh dòng khí đều được tự động hoá.

Máy được làm theo chế độ ngọn lửa và cả lò graphit. Giới hạn phát hiện của nhiều nguyên tố khoảng $10^{-5} \div 10^{-6}$%.

Sai số phân tích thường vào khoảng $1 \div 5$%.

Tuy nhiên, phương pháp này cũng có nhược điểm:

– Không ứng dụng cho việc phân tích các nguyên tố có vạch cộng hưởng ở miền tử ngoại xa (C, P và các halogen, v.v...).

– Cần đưa mẫu vào dung dịch nên thời gian phân tích có kéo dài. Tuy nhiên việc đưa mẫu vào dung dịch làm cho việc chuẩn bị mẫu được đơn giản hơn, phương pháp phân tích có độ chính xác, độ chọn lọc cao hơn.

4. So sánh phép đo phổ hấp thụ nguyên tử và phép đo phổ phát xạ nguyên tử

• *Điểm chung của 2 phương pháp* là phải có ngọn lửa (hay lò graphit) có nhiệt độ cao để tiến hành nguyên tử hoá mẫu, chuyển mẫu nghiên cứu (ở trạng thái tập hợp bất kì) thành dạng nguyên tử tự do.

• *Điểm riêng của 2 phương pháp:*

– Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử và phát xạ nguyên tử không cạnh tranh nhau mà bổ sung cho nhau.

+ Phổ phát xạ nguyên tử ứng dụng cho các nguyên tố có năng lượng kích thích thấp ở vùng bước sóng λ 400 – 800nm.

+ Phổ hấp thụ nguyên tử ứng dụng cho các nguyên tố có năng lượng kích thích cao ở vùng bước sóng λ 200 – 300nm.

Trong vùng bước sóng λ 300 – 400nm, cả 2 phương pháp đo phổ này đều có thể sử dụng được.

https://tieulun.hopto.org

+ Phép đo phổ hấp thụ nguyên tử thường được sử dụng để phân tích 70 nguyên tố. *Ví dụ:* Be, Mg, Ca, Pt, Ah, Au, Cd, Pb, Hg, Si, As, Sb, Bi, Te, Sn, v.v...

+ Phép đo phổ phát xạ nguyên tử thường được sử dụng để phân tích nhiều nguyên tố. *Ví dụ:* Li, Na, K, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Th, V, Sm, v.v...

+ Cả 2 phương pháp đều áp dụng để xác định được các nguyên tố sau: Rb, Cs, Ca, Ra, Se, Ac, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Nd, Fe, Ru, Os, Rh, La, Ni, Pb, Cu, Ga, Su, Tl, Nd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

+ Cả 2 phương pháp đều không áp dụng được để phân tích các nguyên tố sau: H, Fr, Pm, Np, Am, Cm, Bk, Cf, C, No, O, F, Cl, I, Br, He, Ne, Ar, Xe, Po, Es, Fm.

+ Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử có độ nhạy cao hơn và ít phụ thuộc vào ngọn lửa hơn so với phép đo phổ phát xạ nguyên tử.

+ Phép đo phổ hấp thụ nguyên tử cho sai số bé hơn phép đo phổ phát xạ nguyên tử, do vậy phép đo phổ hấp thụ nguyên tử thường được sử dụng cho phân tích định lượng hàm lượng nhỏ, còn phép đo phổ phát xạ nguyên tử thường được sử dụng cho phép đo phổ định tính và bán định lượng.

– Giá thành phổ kế hấp thụ nguyên tử đắt hơn nhiều phổ kế phát xạ nguyên tử.

Phổ kế hấp thụ nguyên tử: 3000 → 15000 đô la/1 máy;

Phổ kế phát xạ nguyên tử: 2000 đô la /1 máy.

– Phổ phát xạ nguyên tử phụ thuộc vào nhiệt độ ngọn lửa nhiều hơn phổ hấp thụ nguyên tử.

– Độ chính xác:

Phổ hấp thụ nguyên tử ±0,1%;

Phổ phát xạ nguyên tử ±1 – 5%.

https://tieulun.hopto.org

5. Phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử

Trong chương 3, mục 2.5 có xét định luật huỳnh quang định lượng. Định luật này áp dụng cho cả phương pháp huỳnh quang phân tử và huỳnh quang nguyên tử.

Định luật huỳnh quang định lượng được biểu diễn bằng hệ thức:

$$I_{hq} = 2,303KI_0\varepsilon lc = K'.I_0\varepsilon lc \qquad (4.15)$$

Trong điều kiện nồng độ bé, $\varepsilon lc < 0,01$ thì theo (4.15), cường độ bức xạ huỳnh quang sẽ tỉ lệ thuận với nồng độ chất phát huỳnh quang. Trong trường hợp phép đo huỳnh quang phân tử thì I_{hq} tỉ lệ thuận với nồng độ của dung dịch phát huỳnh quang, còn trong phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử thì I_{hq} tỉ lệ thuận với nồng độ đám mây nguyên tử ở trạng thái tự do trong ngọn lửa (hay trong lò graphit) và với cường độ của bức xạ tới. Do vậy, người ta thường dùng những nguồn bức xạ tới có cường độ mạnh và đơn sắc như nguồn laser hay nguồn tia X (huỳnh quang laser, huỳnh quang tia X).

Phương trình (4.15) là cơ sở của phương pháp đo phổ huỳnh quang nguyên tử (AFS).

5.1. Bản chất của phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử

Trong ngọn lửa nhiệt độ cao (2000 – 3000^{0}C) hay trong lò graphit, các nguyên tử tự do sau khi hấp thụ năng lượng của nguồn bức xạ điện từ chiếu qua thì bị kích thích và được chuyển lên các mức năng lượng cao hơn. Lúc chúng trở về các mức năng lượng thấp hơn, các nguyên tử này sẽ phát bức xạ huỳnh quang nguyên tử đặc trưng cho nguyên tố cần xác định.

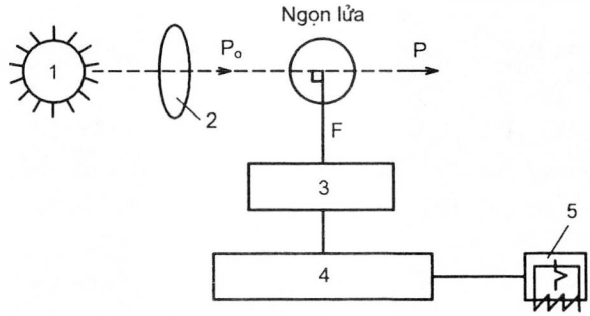
Phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử là phương pháp mới nhất trong số các phương pháp đo phổ nguyên tử có dùng ngọn lửa.

https://tieulun.hopto.org

Phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử (có và không có ngọn lửa) có độ nhạy, độ lặp, độ chọn lọc cao, phép đo nhanh và tiện lợi. Phương pháp này cạnh tranh với phép đo phổ hấp thụ nguyên tử và phát xạ nguyên tử.

5.2. Thiết bị đo phổ huỳnh quang nguyên tử dùng ngọn lửa

Trên hình 4.10 có vẽ sơ đồ khối của một phổ kế huỳnh quang nguyên tử dùng ngọn lửa.



***Hình 4.10.* Sơ đồ khối của phổ kế huỳnh quang nguyên tử**

P_o. Công suất của bức xạ đến; P. Công suất của bức xạ đi qua ngọn lửa; F. Công suất huỳnh quang; 1. Nguồn bức xạ; 2. Thấu kính; 3. Quạt tần số; 4. Detector; 5. Cấu trúc ghi phổ.

Nguồn bức xạ điện từ (1) sau khi đi qua thấu kính (2) chiếu vào ngọn lửa (hay lò graphit). Ở đây, các nguyên tử tự do tạo ra từ phân tử chất cần phân tích sẽ hấp thụ năng lượng bức xạ điện từ, bị kích thích và được chuyển lên các mức năng lượng cao hơn. Trên đường trở về các mức năng lượng thấp hơn, các nguyên tử tự do sẽ phát xạ phổ huỳnh quang nguyên tử đặc trưng cho nguyên tố cần xác định, đẳng hướng trong không gian.

Để loại trừ ảnh hưởng của bức xạ đến, người ta thường đo phổ huỳnh quang nguyên tử theo hướng vuông góc với bức xạ điện từ đến.

https://tieulun.hopto.org

Monochromator (3) được dùng để chọn bước sóng huỳnh quang thích hợp. Trong phép đo phổ huỳnh quang, người ta cũng thường chọn bước sóng kích thích phù hợp. Sau khi đi qua monochoromator (3), bức xạ huỳnh quang được chuyển đến detector (4) và đi vào bộ phận ghi phổ huỳnh quang nguyên tử (5).

Phương pháp đo phổ huỳnh quang nguyên tử có độ nhạy cao đối với các nguyên tố có năng lượng kích thích lớn.

Cường độ phổ huỳnh quang nguyên tử (I_{hq}) phụ thuộc vào cường độ của nguồn bức xạ điện từ tại bước sóng mà nguyên tử hấp thụ trong ngọn lửa.

Vì rằng cường độ phổ huỳnh quang nguyên tử đo được I_{hq} tỉ lệ thuận với hiệu suất huỳnh quang nên thành phần của ngọn lửa có ý nghĩa quan trọng hơn trong phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử.

Ngọn lửa tạo ra từ hỗn hợp khí hiđro, agon, không khí cho hiệu suất huỳnh quang cao và cho phép phân tích với độ phát hiện rất thấp.

5.3. Sai số trong phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử dùng ngọn lửa

Nhiễu gây sai số trong phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử dùng ngọn lửa chủ yếu do hiện tượng tán sắc nguồn bức xạ điện từ có cường độ I_0 bởi ngọn lửa, do hiện tượng tán sắc Rayleigh và tán xạ Mi.

Phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử có 3 ưu điểm nổi trội:

– Có độ nhạy cao, cho phép xác định các nguyên tố với độ phát hiện rất thấp.

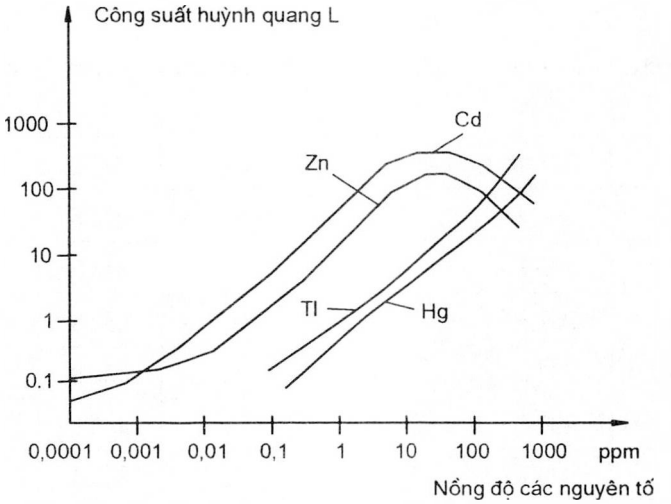
– Có độ chọn lọc cao.

– Sự phụ thuộc tuyến tính giữa cường độ huỳnh quang nguyên tử I_{hq} và nồng độ trong một khoảng nồng độ rất rộng,

https://tieulun.hopto.org

khoảng 7 bậc (tức mười triệu lần) (từ nồng độ bé nhất đến nồng độ lớn nhất).

5.4. Đồ thị chuẩn trong phép đo phổ huỳnh quang dùng ngọn lửa



Hình 4.11. **Đồ thị chuẩn dùng xác định các nguyên tố bằng phương pháp đo phổ huỳnh quang nguyên tử dùng ngọn lửa**

Trên hình 4.11 có vẽ đồ thị chuẩn để xác định các nguyên tố như Cd, Zn, Tl và Hg bằng phương pháp đo phổ huỳnh quang nguyên tử dùng ngọn lửa.

Từ hình 4.11 ta thấy: khoảng nồng độ C rất rộng (10^7 lần, tức 7 bậc, mười triệu lần từ 0,0001 đến 1000 ppm).

5.5. Những ưu thế của phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử

5.5.1. Phương pháp đo phổ huỳnh quang nguyên tử có độ nhạy, độ chọn lọc rất cao, khoảng nồng độ cho sự phụ thuộc tuyến tính $I_{hq} = f(C)$ rất rộng cho phép xác định nhiều nguyên tố với độ phát hiện rất thấp, nhanh.

https://tieulun.hopto.org

Trong bảng 4.4 có đưa ra các giới hạn phát hiện, bước sóng đặc trưng đối với các nguyên tố cần xác định bằng phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử dùng ngọn lửa.

Bảng 4.4. (1ppm = 10^{-6} gam)

Nguyên tố	λ, nm	Giới hạn phát hiện (ppm)	Nguyên tố	λ, nm	Giới hạn phát hiện (ppm)
Ag	328,1	0,001	Mg	285,2	0,001
Al	396,2	0,1	Mn	279,5	0,006
As	193,7	0,1	Mo	313,3	0,5
Au	267,6	0,005	Na	589,6	0,008
Be	234,9	0,01	Ni	232,0	0,009
Bi	306,8	0,005	Pb	405,8	0,01
Ca	422,7	0,02	Pd	340,5	0,04
Cd	228,8	0,000001	Rh	369,2	0,16
Co	240,7	0,005	Sb	231,1	0,05
Cr	257,9	0,05	Se	196,0	0,04
Cu	324,7	0,001	Si	204,0	0,1
Fe	248,3	0,008	Sn	303,4	0,05
Ga	417,2	0,007	Sr	460,7	0,03
Ge	265,2	0,1	Te	214,3	0,005
Hg	253,7	0,0002	Tl	377,6	0,006
In	451,1	0,1	V Zw	318,4 213,8	0,07 0,00002

https://tieulun.hopto.org

Độ nhạy cao của phương pháp đo phổ huỳnh quang nguyên tử do sự kết hợp hai ưu điểm quan trọng là:

– Đo trực tiếp được cường độ phát huỳnh quang nguyên tử.

– Dùng thêm nguồn kích thích phụ.

5.5.2. Phương pháp này còn cho phép xác định đồng thời nhiều nguyên tố chứa trong mẫu phân tích.

5.5.3. Phương pháp đo phổ huỳnh quang nguyên tử laser là phương pháp phân tích nguyên tố hoàn hảo nhất. Nguồn bức xạ điện từ laser cho cường độ bức xạ mạnh, đơn sắc, do vậy cho phép tăng độ nhạy, độ chọn lọc, cho phép xác định đồng thời nhiều nguyên tố trong các đối tượng phân tích khác nhau.

5.6. Ứng dụng của phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử dùng ngọn lửa

Do có độ nhạy, độ chọn lọc cao, nồng độ tuân theo định luật huỳnh quang định lượng rộng, cho phép xác định đồng thời được nhiều nguyên tố, nên ngày nay phương pháp này cho phép xác định hàm lượng (đặc biệt hàm lượng vết) trong nhiều đối tượng phân tích khác nhau như sản phẩm công nghiệp, nông nghiệp, môi trường, y, dược, sinh học, v.v...

6. Các phương pháp đo phổ nguyên tử không dùng ngọn lửa

6.1. Những nhược điểm của phép đo phổ dùng ngọn lửa

Các phương pháp đo phổ nguyên tử dùng ngọn lửa có một số nhược điểm cơ bản sau:

– Do dùng hỗn hợp khí (các chất khí oxi hoá và khí nhiên liệu) nên hỗn hợp này có thể gây nổ, nguy hiểm cho người sử dụng và thiết bị đo.

– Giá thành để tạo ra ngọn lửa thường cao.

– Thể tích khí nhiên liệu và khí oxi hoá thường lớn.

https://tieulun.hopto.org

– Lượng mẫu phân tích thường lớn.

– Các nhiễu gây sai số (do chính ngọn lửa) không cho phép xác định các nồng độ rất nhỏ.

6.2. Phương pháp đo phổ nguyên tử không dùng ngọn lửa

Các nhược điểm trong các phương pháp đo phổ nguyên tử được khắc phục trong các phương pháp đo phổ không dùng ngọn lửa.

Như vậy, trong các phép đo phổ nguyên tử không dùng ngọn lửa, người ta phải tìm kiếm các phương pháp nguyên tử hoá mẫu rẻ tiền, an toàn và hiệu quả cao hơn, giá thành hạ, giảm các thể tích hỗn hợp khí, mẫu phân tích, v.v...

Một trong các phương pháp đo phổ nguyên tử không dùng ngọn lửa là phương pháp dùng lò graphit. Nhiệt độ ~3000^{0}C tạo được do dòng điện có cường độ cỡ vài vài trăm ampe phát ra giữa 2 điện cực than chì trong lò graphit (hình 4.8). Nhiệt độ của lò graphit được điều chỉnh tự động bằng chương trình máy tính. Mẫu phân tích cỡ từ 1 → 50µl. Quá trình nguyên tử hoá mẫu phân tích được thực hiện tức khắc (ở ≈ 3000^{0}C), sự nguyên tử hoá triệt để, cho phép xác định với độ nhạy rất cao (cỡ ppb).

Ở nhiệt độ cao (3000^{0}C) trong lò graphit, các nguyên tử tự do tạo ra từ phân tử chất phân tích sẽ hấp thụ nguồn bức xạ điện từ chiếu đến, được kích thích để chuyển lên các mức năng lượng cao hơn, trên đường trở về sẽ phát phổ nguyên tử đặc trưng cho nguyên tố cần phân tích.

Các quá trình lần lượt xảy ra trong phương pháp đo phổ dùng lò graphit là:

– Quá trình sấy khô (bay dung môi, desolvat);

– Quá trình tro hoá (phá hủy chất hữu cơ, đuổi bớt các nguyên tố nền);

https://tieulun.hopto.org

– Quá trình nguyên tử hoá mẫu tạo ra các nguyên tử tự do.

Trong bảng 4.5 có ghi độ phát hiện khi dùng máy tạo nguyên tử tự do không dùng ngọn lửa (ví dụ dùng lò graphit).

Bảng 4.5

Nguyên tố	Lượng tuyệt đối (gam)	Nồng độ 10^{-9}g/l trong 5µl mẫu	Nguyên tố	Lượng tuyệt đối (gam)	Nồng độ 10^{-9}g/l trong 5µl mẫu
Ag	2.10^{-13}	0,04	Li	5.10^{-12}	1,0
Al	3.10^{-11}	6,0	Mg	6.10^{-14}	0,012
As	1.10^{-10}	20	Mn	5.10^{-13}	–0,1
Au	1.10^{-11}	2,0	Mo	4.10^{-11}	–8,0
Be	9.10^{-13}	0,18	Na	1.10^{-13}	0,02
Bi	7.10^{-12}	1,4	Ni	1.10^{-11}	2,0
Ca	3.10^{-13}	0,06	Pb	5.10^{-12}	1,0
Cd	1.10^{-13}	0,02	Pd	5.10^{-12}	1,0
Co	6.10^{-12}	1,2	Pt	2.10^{-10}	40
Cr	5.10^{-12}	1,0	Rb	6.10^{-12}	1,2
Cs	2.10^{-11}	4,0	Sb	3.10^{-11}	6,0
Cu	7.10^{-12}	1,4	Sc	1.10^{-10}	20
Eu	1.10^{-10}	20,0	sn	6.10^{-11}	12
Ga	2.10^{-11}	0,4	Sr	5.10^{-12}	1,0
Hg	1.10^{-11}	20	Tl	3.10^{-12}	0,6
K	9.10^{-13}	0,18	V	1.10^{-10}	20
Fe	3.10^{-12}	0,6	Zn	8.10^{-14}	0,016

https://tieulun.hopto.org

Ta có thể tiến hành phép đo phổ nguyên tử dùng kĩ thuật phóng điện với các phương pháp sau:

a. Dùng hồ quang dòng cố định:

I = 5 – 30 ampe

Nhiệt độ = 2000 – 4000K

Độ chính xác: ±5 ÷ 10%

b. Có thể dùng các phương pháp kích thích phổ phát xạ nguyên tử sau:

– Dùng hồ quang dòng cố định.

– Dùng hồ quang dòng biến thiên.

– Dùng tia lửa điện thế cao.

– Dùng plasma tần số vô tuyến.

– Dùng plasma tần số vi sóng.

– Dùng tia plasma.

– Dùng đĩa plasma.

c. Dùng phép đo phổ nguyên tử tia lửa điện thế cao:

I = 1000 ampe

Nhiệt độ = 10.000K

Độ chính xác: ±1 ÷ 5%

d. Dùng plasma tần số vô tuyến:

Nhiệt độ = 5000K

Độ chính xác: ±1%.

Tuy nhiên, phương pháp đo phổ nguyên tử không dùng ngọn lửa cũng có những nhược điểm:

– Hiệu ứng cản trở của các nguyên tố đi kèm trong mẫu lớn hơn.

https://tieulun.hopto.org

– Một số nguyên tố cản, phông che lấp vạch phân tích (Tuy nhiên trong máy đo được tự động loại ra sai số này).

– Độ lặp kém hơn từ 3 → 10 lần so với phép đo phổ nguyên tử có dùng ngọn lửa.

Muốn có độ lặp tốt, người thao tác đo máy phải nắm vững kĩ thuật đo thật tốt.

https://tieulun.hopto.org

https://tieulun.hopto.org

Chương 5

PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ HỒNG NGOẠI (IR)

1. Đặc điểm của phương pháp đo phổ hồng ngoại

Phương pháp đo phổ hồng ngoại (IR/S = Infrared Spectroscopy) là một trong các phương pháp được sử dụng rộng rãi trong hoá học để xác định định tính (nhận biết chất), phân tích định lượng và đặc biệt xác định cấu trúc phân tử.

Phổ hồng ngoại xét dao động quay và dao động phân tử.

Ánh sáng ở vùng bước sóng từ 50μm – 1mm gây ra hiện tượng quay phân tử quanh trục không gian của nó; còn ánh sáng có bước sóng ngắn hơn từ 0,8 – 50μm gây ra những dao động của nguyên tử và các liên kết trong phân tử. Hiện tượng này làm cơ sở cho phương pháp đo phổ hồng ngoại.

2. Cơ sở lí thuyết của phương pháp [4; 5; 6; 7; 14; 27]

Để dễ theo dõi, trước tiên ta xét phổ quay phân tử. Trong phần này, xét phổ quay phân tử theo mô hình của Cơ học cổ điển, xét sự quay phân tử như mô hình quay của quay tử cứng (hay còn gọi là mẫu rôtato vững chắc), sau đó xét phổ quay phân tử theo Cơ học lượng tử áp dụng cho quay tử cứng và cuối cùng xét lí thuyết Cơ học lượng tử áp dụng cho phân tử thực (không phải là quay tử cứng). Đối với phổ dao động phân tử, xét phổ dao động phân tử theo mô hình dao động điều hoà, sau đó xét lí thuyết Cơ học lượng tử áp dụng cho phổ dao động phân tử áp dụng cho phân tử thực (không phải là dao động điều hoà).

Sau khi đã xét riêng phổ quay, phổ dao động phân tử, ta xét phổ dao động – quay (bao gồm cả phổ quay và phổ dao động

https://tieulun.hopto.org

phân tử) theo Cơ học lượng tử áp dụng cho quay tử cứng và dao động điều hoà và cuối cùng theo thuyết này áp dụng cho phổ quay, dao động của phân tử thực.

2.1. Phổ quay của phân tử

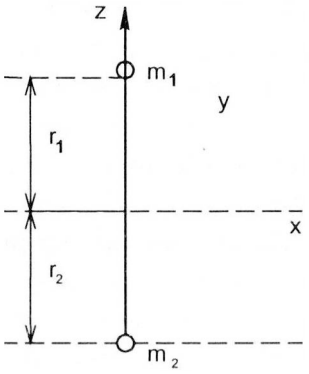
Đầu tiên xét phổ quay phân tử theo Cơ học cổ điển theo mô hình quay tử cứng (mẫu rôtato vững chắc).

Các phân tử khi hấp thụ năng lượng của ánh sáng miền hồng ngoại xa sẽ làm quay các trục cân bằng của chúng.

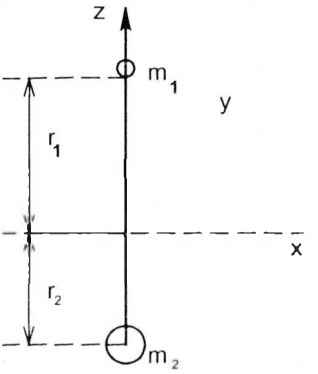
Xét trường hợp đơn giản: phân tử gồm 2 nguyên tử có khối lượng giống nhau (như N_2, H_2, Cl_2) và 2 nguyên tử có khối lượng khác nhau (như CO, HCl). Trong mô hình rôtato vững chắc, giả thiết khoảng cách giữa 2 nguyên tử không thay đổi khi quay.

Một mẫu như vậy được gọi là mẫu 2 quả tạ, mẫu rôtato vững chắc hay mẫu quay tử cứng.

Trên 5.1 có vẽ mẫu rôtato vững chắc theo Cơ học cổ điển.



a) $r_1 = r_2$; $m_1 = m_2$; $\mu = 0$



b) $r_1 \neq r_2$; $m_1 \neq m_2$; $\mu \neq 0$

Hình 5.1. **Mẫu rôtato vững chắc theo cơ học cổ điển**

https://tieulun.hopto.org

Trên hình 5.1, hai nguyên tử A, B có khối lượng m_1, m_2. Khoảng cách chúng là r.

$$r = r_1 + r_2$$

Nếu như giữa hai nguyên tử có độ âm điện khác nhau thì momen lưỡng cực $\mu \neq 0$ và chỉ những phân tử này mới bị kích thích bởi ánh sáng vùng hồng ngoại để làm quay phân tử.

Số bậc tự do F phụ thuộc vào cấu tạo không gian của nó. Chẳng hạn, phân tử thẳng có bậc tự do F = 2 ứng với chiều quay trục thẳng góc với đường nối hai nguyên tử lại (trục x và y).

Theo Cơ học cổ điển thì năng lượng quay E_j có giá trị:

$$E_j = \frac{1}{2} I\omega^2 \qquad (5.1)$$

Trong đó:

I là momen quán tính;

ω là tốc độ góc.

Và $$I = \sum m_i r_i^2 = \left(\frac{m_1 . m_2}{m_1 + m_2} \right) \times r^2 = M \times r^2 \qquad (5.2)$$

Với $$r_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times r \quad \text{và} \quad r_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \times r$$

$M = \frac{m_1 . m_2}{m_1 + m_2}$ là khối lượng rút gọn (hay còn gọi là khối lượng quy đổi).

– Theo Cơ học lượng tử, bài toán quay phân tử gồm hai nguyên tử giống mô hình bài toán electron quay quanh hạt nhân

https://tieulun.hopto.org

trong nguyên tử hiđro. Do đó, chuyển động quay của phân tử gồm hai nguyên tử được mô tả bằng phương trình Shrödinger:

$$\frac{\partial^2\psi_j}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi_j}{\partial z^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \cdot E_j\psi_j = 0 \qquad (5.3)$$

Với $\hbar = \left(\frac{h}{2\pi}\right)$

x, y, z là tọa độ tương đối của hạt nhân.

$$x = x_1 - x_2;\ y = y_1 - y_2;\ z = z_1 - z_2;\ r^2 = x^2 + z^2$$

Từ phương trình này rút ra năng lượng quay của phân tử E_q:

$$E_q = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot j(j+1) \qquad (5.4)$$

j là số lượng tử quay, có các giá trị 0, 1, 2, 3, 4... do đó năng lượng quay đã được lượng tử hoá.

Mặt khác, E_q liên hệ với tần số ánh sáng kích thích qua phương trình:

$$E_q = n.h\nu \qquad (5.5)$$

Với n = 0, 1, 2, 3...

Khi chia hai vế của phương trình (5.4) cho h.c ta có:

$$\frac{E_q}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 cI} j(j+1) \qquad (5.6)$$

$\frac{E_q}{hc} = F(j)$, F(j) là số hạng quay.

https://tieulun.hopto.org

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$$, B là hằng số quay.

Như vậy: $F(j) = Bj(j+1)$

Từ (5.6) thì $E_q = hcF(j) = hcB.j(j+1)$

$$E_q = hc.B.j(j+1) \qquad (5.7)$$

Hằng số B đặc trưng cho mỗi loại phân tử, tính B theo biểu thức:

$$B = \frac{27,989.10^{-40} g.cm}{I}$$

Bảng dưới cho giá trị B của một số phân tử:

Phân tử	B, cm^{-1}
H_2	60,8
HF	20,91
LiH	4,23
CO	1,93
O_2	1,45
Cl_2	0,244

Do năng lượng quay của phân tử được lượng tử hoá nên các số hạng quay F(j) cũng được lượng tử hoá.

Khi phân tử quay, chuyển từ mức j đến mức (j + 1) thì:

$$F(j+1) - F(j) = B(j+1)(j+2) - Bj(j+1)$$

https://tieulun.hopto.org

Vì quy tắc lựa chọn của sự quay phân tử thì hiệu số giữa hai bước nhảy năng lượng chỉ có giá trị ± 1, tức là:

$$\Delta j = (j+1) - j = \pm 1$$

Do đó: $$F(j+1) - F(j) = 2B(j+1) \qquad (5.8)$$

Mặt khác hiệu của 2 số hạng quay chính là số sóng $\bar{\nu}$ vì:

$$F(j+1) - F(j) = \frac{E_{q(2)}}{hc} - \frac{E_{q(1)}}{hc} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\nu}{c} = \bar{\nu} \qquad (5.9)$$

$$\rightarrow \Delta Eq = hc\bar{\nu} = hc.2B(j+1)$$

$$\Delta Eq = hc.2B(j+1)$$

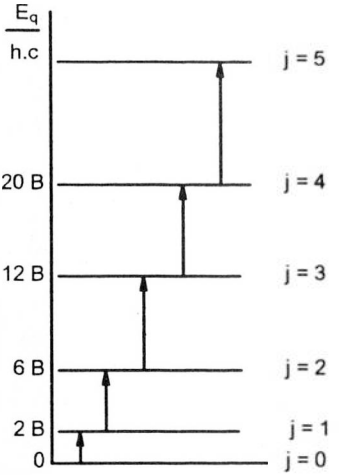
Do vậy, số sóng $\bar{\nu}$ của ánh sáng mà phân tử đã hấp thụ chính là số đo hiệu số của hai số hạng quay F(j + 1) và F(j).

Theo (5.7) và (5.8) thì khi j thay đổi ta được F(j) và $\bar{\nu}$ như sau:

j	0	1	2	3	4	5
F(j)	0	2B	6B	12B	20B	30B
$\bar{\nu}$	2B	4B	6B	8B	10B	12B

Như vậy, khi j tăng, $\bar{\nu}$ cũng tăng dần từng khoảng 2B. Biểu diễn các giá trị $F(j) = \frac{E_q}{hc}$ theo j trên hình 5.2.

https://tieulun.hopto.org



Hình 5.2. **Sự phụ thuộc $F(j) = \frac{E_q}{hc}$ vào j**

Từ (5.8) ta thấy: các giá trị $\bar{\nu}$ cách đều nhau một khoảng 2B, trên phổ sẽ được các đỉnh hấp phụ cũng cách nhau một khoảng cách bằng nhau (2B). Tuy nhiên, trong thực tế phổ quay của các phân tử ghi được không phải là các vạch cách đều nhau, mà càng về sau, các đỉnh càng sít lại gần nhau hơn vì trong khi quay khoảng cách giữa các nguyên tử trong phân tử thay đổi, nó sẽ bị dãn ra hoặc ép lại.

Đối với phân tử thực, số hạng quay của phân tử được tính theo phương trình sau:

$$F(j) = Bj(j+1) - Dj^2(j+1)^2 \qquad (5.10)$$

Trong đó: D là năng lượng phân li của phân tử và có giá trị nhỏ hơn B nhiều ($D \approx 10^{-4}.B$).

Thay giá trị F(j) từ (5.10) vào (5.8) ta tính được hiệu số hạng quay F(j + 1) và F(j) giữa 2 mức liền nhau của phân tử thực:

https://tieulun.hopto.org

$$F(j+1) - F(j) = 2B(j+1) - 4D(j+1)^3 = \bar{\nu}$$

Và $\Delta E_{q\ (\text{phân tử thực})} = hc.\bar{\nu} = hc\left[2B(j+1) - 4D(j+1)^3\right]$

$$\Delta E_{q\ (\text{phân tử thực})} = hc\left[2B(j+1) - 4D\left(j+1^3\right)\right]$$

Nguồn bức xạ kích thích sự quay phân tử nằm trong vùng hồng ngoại xa $(50-500\mu m)$ và vi sóng $(500\mu m - 1mm)$.

Vì nguồn bức xạ kích thích nằm trong vùng hồng ngoại xa và vi sóng nên *phương pháp phổ quay còn có tên gọi là phổ hồng ngoại xa* hay *phổ vi sóng*.

Trên hình 5.2 có đưa ra sự phụ thuộc $F(j) = \frac{E_q}{hc}$ vào j theo thuyết Cơ học lượng tử áp dụng cho quay tử cứng.

Áp dụng cho phân tử HCl, khi j tăng lên thì 2 vạch phổ càng cách xa nhau hơn, chứ không cách đều.

Trong bảng 5.1 có đưa ra số liệu của phổ quay của phân tử $H^{35}Cl$.

Bảng 5.1

j	j + 1	$\bar{\nu}$ tính, cm	$\bar{\nu}$, quan sát, cm	$\Delta\bar{\nu}$, quan sát
0	1	20,68		
1	2	41,36		
2	3	62,04		
3	4	82,72	83,03	
4	5	103,40	104,10	21,1
5	6	128,08	124,30	20,2
6	7	244,76	145,03	20,73
7	8	165,44	165,51	20,48
8	9	186,12	185,86	20,35
9	10	206,80	206,38	20,32
10	11	227,48	226,50	20,12

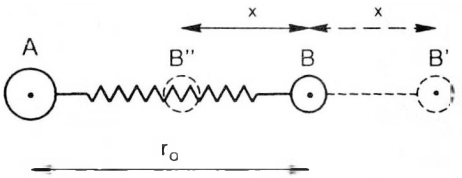
Các vạch phổ sít lại gần nhau hơn

https://tieulun.hopto.org

2.2. Phổ dao động của phân tử

2.2.1. Cơ học cổ điển

Xét phân tử gồm 2 nguyên tử A và B được nối với nhau như mẫu 2 quả tạ nối với nhau bằng một lò xo. Khoảng cách giữa 2 quả tạ đó là r_o (hình 5.3).



Hình 5.3. **Mẫu dao động tử điều hoà**

Nếu giữ chặt một quả tạ, còn quả tạ kia ta ép lại rồi bỏ tay ra, nó sẽ dao động quanh vị trí cân bằng ban đầu. Khoảng cách giữa hai quả tạ sẽ dao động trong giới hạn.

Đây là bài toán dao động của một điểm động và một điểm tĩnh, được gọi là dao động tử. Sự dao động như vậy có thể xảy ra với biên độ không đổi, tức là dao động điều hoà hoặc dao động với biên độ biến đổi, tức dao động không điều hoà.

a. Dao động điều hoà

Cơ học cổ điển: Trong trường hợp dao động điều hoà thì lực F (gọi là lực triệu hồi) tỉ lệ thuận với độ lệch x tuân theo định luật Huck:

$$F = -K.x \qquad (5.11)$$

Trong đó hằng số K là hằng số lực.

Dao động này giống dao động của quả lắc, nghĩa là vật thể chuyển động quanh vị trí cân bằng r_o về cả hai phía. Khi tính độ

https://tieulun.hopto.org

lệch x phụ thuộc thời gian t thì giữa lực F và độ lệch x liên quan với nhau qua phương trình:

$$F = m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = -Kx \qquad (5.12)$$

Hay

$$m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + Kx = 0 \qquad (5.13)$$

Nghiệm của phương trình vi phân này là:

$$x = x_o . \cos\left(2\pi . \nu_d . t\right) \qquad (5.14)$$

Trong đó: ν_d là tần số dao động.

Phương trình (5.14) mô tả độ lớn của x phụ thuộc thời gian t.

Lấy vi phân phương trình (5.14) được:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -4\pi^2 . \nu_d . x_o . \cos 2\pi\nu_d t \qquad (5.15)$$

Thay vào (5.13), đổi về được:

$$4m\pi^2\nu_d^2 x_o \cos 2\pi\nu_d t = Kx_o \cos 2\pi\nu_d t$$

Rút ra:

$$\nu_d^2 = \frac{K}{4\pi^2 m}$$

$$\nu_d = \sqrt{\frac{K}{4\pi^2 m}}$$

hay

$$\nu_d = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{m}} \qquad (2.16)$$

Trong đó: m là khối lượng rút gọn.

https://tieulun.hopto.org

– Đại lượng hằng số K phụ thuộc vào độ bền liên kết giữa các nguyên tử với nhau. Từ (2.16) ta thấy: tần số dao động của nhóm nguyên tử sẽ phụ thuộc vào khối lượng của các nguyên tử và hằng số lực của chúng.

Bảng 5.2. Tần số dao động ν (cm^{-1}) của một số phân tử 2 nguyên tử

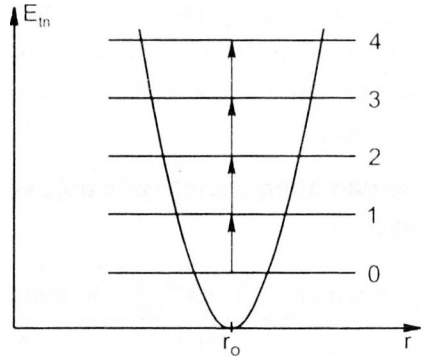
Phân tử	ν, cm^{-1}	K, $dyn.cm^{-1}$
H_2	4160	5,2
D_2	2990	5,3
HF	3958	8,8
HCl	2885	4,8
HBr	2559	3,8
HI	2330	2,9
N_2	2331	22,6
CO	2143	18,7
F_2	1556	11,4
Cl_2	892	4,5
	557	3,2

Khi dao động tử thực hiện dao động, thế năng E_{tn} theo Cơ học cổ điển:

$$E_{tn} = \frac{1}{2}K.x^2 \qquad (5.17)$$

Phương trình (5.17) cho thấy: $E_{tn} = f(x^2)$, x là độ lệch từ vị trí x_o. Đường cong thế năng $E_{tn} = f(r)$ của dao động điều hoà là một đường parabol đối xứng (hình 5.4).

https://tieulun.hopto.org



Hình 5.4. **Đường cong thế năng của dao động điều hoà**

2.2.2. Cơ học lượng tử áp dụng cho dao động điều hoà

a. Dao động điều hoà

Vì ở đây xét đến dao động của các nguyên tử trong phân tử nên phương trình năng lượng trên không áp dụng được, phải tính theo Cơ học lượng tử, tức theo phương trình Schrödinger có dạng:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - \frac{1}{2}Kx^2\right)\psi = 0 \qquad (5.18)$$

Giải phương trình này sẽ nhận được phương trình năng lượng đã lượng tử hoá của các nguyên tử dao động:

$$E_V = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{m}}\left(V + \frac{1}{2}\right) = h\nu_d\left(V + \frac{1}{2}\right) \qquad (5.19)$$

Trong đó: v là số lượng tử dao động có các giá trị 0, 1, 2, 3...

Khi $v = 0 \rightarrow E_v = \frac{1}{2}h\nu_d$, như vậy năng lượng ở điểm không bằng 0 ($E_v > 0$).

Phương trình (5.19) cho thấy: Năng lượng dao động gián đoạn: năng lượng có thể chuyển từ mức thấp lên mức cao hoặc

https://tieulun.hopto.org

ngược lại. Khi phân tử dao động, nó không nhận bất kì năng lượng nào mà chỉ có thể nhận năng lượng ở mức nhất định do điều kiện lượng tử hoá, tức phải tuân theo quy tắc lựa chọn.

Đối với dao động điều hoà thì quy luật chọn lựa cho phép $\Delta v = \pm 1$, có nghĩa khi dao động, phân tử chỉ được phép thay đổi từ mức năng lượng này sang mức kế cạnh nó.

Chia 2 vế của phương trình (5.19) cho hc ta có:

$$F(V) = \frac{E_V}{hc} = \frac{\nu_d}{c}\left(V + \frac{1}{2}\right) = \bar{\nu}\left(V + \frac{1}{2}\right) \qquad (5.20)$$

$$F(V) = \bar{\nu}\left(V + \frac{1}{2}\right) \qquad (5.21)$$

Ở đây V = 0, 1, 2, 3...;

F(V) là số hạng dao động.

Do điều kiện $\Delta V = \pm 1$, nên bước nhảy giữa 2 số hạng dao động sẽ là:

$$F(V+1) - F(V) = \bar{\nu}\left(V + 1 + \frac{1}{2}\right) - \bar{\nu}\left(V + \frac{1}{2}\right) = \bar{\nu}$$

$$F(V+1) - F(V) = \bar{\nu} \qquad (5.22)$$

Ở đây V = 0, 1, 2, 3...

Phương trình (5.21) cho thấy: khi phân tử dao động điều hoà thì số sóng $\bar{\nu}$ chính là hiệu số giữa hai số hạng dao động kề nhau.

b. Dao động không điều hoà

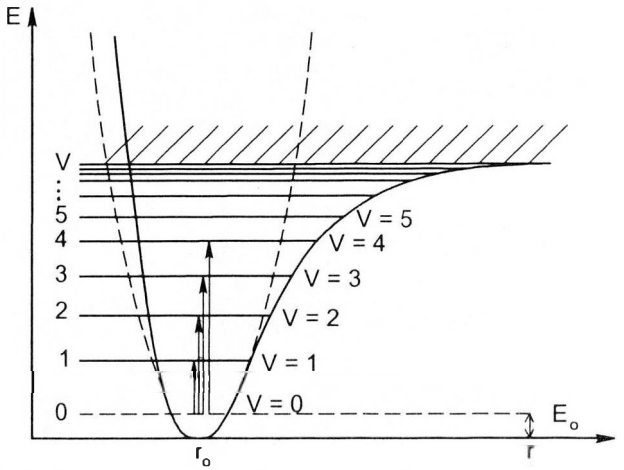
Thực tế dao động của các nguyên tử trong phân tử không phải là dao động điều hoà, vì biên độ dao động của các nguyên tử không phải cố định mà có thể co dãn (thay đổi). Khi tăng khoảng cách giữa các nguyên tử đến một giới hạn nào đó, phân tử sẽ bị phân li hoặc khi ép hai nguyên tử lại gần nhau sẽ có

https://tieulun.hopto.org

một lực đẩy xuất hiện và lực đẩy này sẽ tăng mạnh khi các nguyên tử càng tiến gần nhau. Trong Cơ học cổ điển, ta đã biết đường cong thế năng của dao động không điều hoà không phải là một đường parabol. Còn đối với các phân tử dao động thì đường biểu diễn năng lượng của chúng không phải là các vạch cách đều nhau mà càng lên cao thì các mức năng lượng càng sít lại gần nhau (hình 5.5) bởi vì năng lượng dao động của phân tử thực tế phải được tính theo phương trình sau:

$$E_V = h\nu_d\left(V + \frac{1}{2}\right) - \frac{h^2.\nu_d^2}{4D}\left(V + \frac{1}{2}\right)^2 \qquad (5.23)$$

Trong đó: D là năng lượng phân li của phân tử.



***Hình 5.5.* Đường cong thế năng của dao động không điều hoà**

Đối với dao động không điều hoà thì $\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ v.v... có nghĩa là khi phân tử dao động có thể bị kích thích từ mức đầu đến tất cả các mức cao hơn.

Để đặc trưng cho các bước nhảy, ta phân chia các mức dao động dựa theo bước nhảy từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối như sau:

https://tieulun.hopto.org

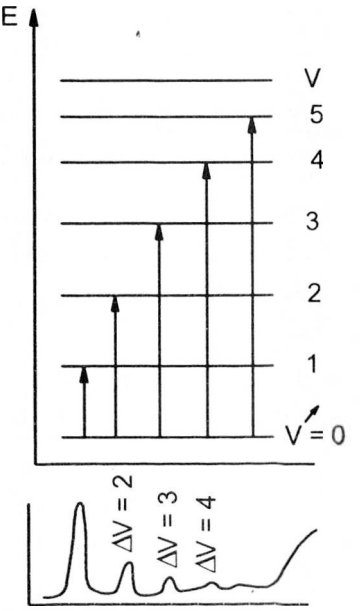
Nhảy $0 \rightarrow 1$ gọi là dao động cơ bản.

$0 \rightarrow 2$ gọi là dao động cao mức 1.

$0 \rightarrow 3$ gọi là dao động cao mức 2.

$0 \rightarrow n$ gọi là dao động cao mức $(n - 1)$.

Như vậy, dao động càng có mức cao thì cần năng lượng kích thích cao, chẳng hạn để kích thích dao động cao mức 1, 2 thì cần năng lượng kích thích cao gấp 2, 3 lần dao động cơ bản. Điều này có thể thấy rõ ở hình 5.6.



***Hình* 5.6. Mức năng lượng của phân tử**

Năng lượng ánh sáng kích thích dao động ứng với các tần số của ánh sáng vùng hồng ngoại, do đó quang phổ thu được gọi là quang phổ hồng ngoại. Các dải vạch trên quang phổ tương ứng

https://tieulun.hopto.org

với các mức dao động, ví dụ quang phổ hồng ngoại của phân tử $H^{35}Cl$ cho ở bảng 5.3.

Bảng 5.3. Quang phổ hồng ngoại của phân tử $H^{35}Cl$

Mức dao động	$\bar{\nu}$ tính, cm^{-1}	$\bar{\nu}$ đo được, cm^{-1}
0	(0)	(0)
$0 \rightarrow 1$	2885,7	2885,9
$0 \rightarrow 2$	5668,2	5688,0
$0 \rightarrow 3$	8347,5	8346,9
$0 \rightarrow 4$	10923,6	10923,1
$0 \rightarrow 5$	13396,5	13396,5

2.3. Quang phổ dao động – quay

Khi phân tử bị kích thích có thể xảy ra quá trình quay và dao động đồng thời. Trong trường hợp này, trạng thái của phân tử được gọi là trạng thái dao động – quay; năng lượng tương ứng trạng thái này được tính như tổng năng lượng quay (E_q) và năng lượng dao động E_V.

Từ các phương trình (5.7) và (5.19) ta có thể viết năng lượng dao động – quay áp dụng cho dao động điều hoà và quay tử cứng như sau:

$$E_{d-q} = \left(V + \frac{1}{2} \right) h\nu_d + Bhcj(j+1) \qquad (5.24)$$

Gọi j là số lượng tử quay ứng với trạng thái dao động cơ bản V = 0, j' là số lượng tử quay ứng với trạng thái dao động kích thích V = 1, thay các giá trị này vào phương trình (5.24) thì hiệu số năng lượng giữa 2 mức dao động (V = 0 và V = 1) sẽ là:

$$\Delta E_{d-q} = h\nu_d + Bhc\left[j'(j'+1) - j(j+1) \right]$$

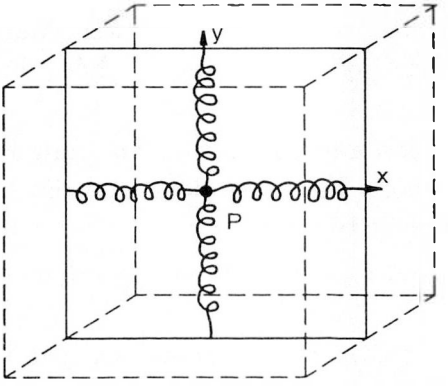
https://tieulun.hopto.org

$$\text{Hay } \frac{\Delta E_{d-q}}{hc} = \frac{\nu_d}{c} + B\left[j'\left(j'+1\right) - j(j+1)\right]$$

$$\frac{\Delta E_{d-q}}{hc} = \bar{\nu}_0 + B\left[j'\left(j'+1\right) - j(j+1)\right] \qquad (5.25)$$

2.4. Dao động riêng của phân tử

Trên đây mới xét đến phân tử gồm 2 nguyên tử. Ta quan sát sự dao động của một điểm được gắn vào đầu bốn lò xo vuông góc với nhau (hình 4.7). Cả hai lò xo ở trên trục x hoặc trục y từng cặp một có độ mạnh bằng nhau.



***Hình 5.7.* Giải thích dao động riêng của phân tử**

Bây giờ ta kéo điểm P về một phía lò xo nào đó, rồi bỏ tay ra thì lò xo sẽ bị dao động theo 2 hướng chính x và y.

Ngoài ra, nếu ta kéo lò xo theo trục z thẳng góc với x, y thì nó sẽ lại dao động theo hướng trục z nữa. Như vậy điểm P sẽ dao động theo 3 hướng cơ bản x, y, z trong không gian. Những dao động như vậy được gọi là *dao động cơ bản* hay *dao động riêng*. Ngoài 3 hướng x, y, z, điểm P còn có thể dao động theo vô

https://tieulun.hopto.org

số hướng khác nhau trong không gian mà ta không xét đến các loại dao động này.

Tương tự, một nguyên tử trong phân tử cũng có thể dao động theo 3 hướng trong không gian, nhưng một phân tử có N nguyên tử thì tổng số dao động riêng bây giờ không phải là 3N nữa mà chỉ là:

(3N – 5) đối với phân tử thẳng (do giảm đi 1 dao động quay);

(3N – 6) đối với phân tử không thẳng.

Các dao động riêng có cùng một mức năng lượng gọi là *dao động thoái biến*. Nếu có N dao động riêng có cùng mức năng lượng thì gọi là dao động thoái biến *N lần*.

Các dao động riêng được chia làm 2 loại chính:

1) Dao động hoá trị là những dao động làm thay đổi chiều dài liên kết của các nguyên tử nhưng không làm thay đổi góc liên kết.

2) Dao động biến dạng: là những dao động làm biến đổi góc liên kết nhưng không làm thay đổi chiều dài liên kết của các nguyên tử trong phân tử.

Ngoài ra, người ta còn phân biệt dao động đối xứng và bất đối xứng.

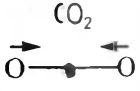
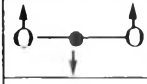
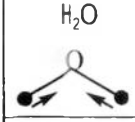
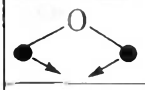
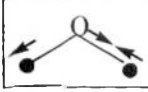
Ví dụ, phân tử CO_2 và H_2O gồm 3 nguyên tử có thể có các dao động riêng ghi ở bảng 5.4.

Phân tử CO_2 thẳng có $3.N - 5 = 3.3 - 5 = 4$ dao động riêng, trong đó có một dao động hoá trị đối xứng, một dao động hoá trị bất đối xứng và hai dao động biến dạng. Hai dao động biến dạng này có cùng một mức năng lượng vì chúng hoàn toàn giống nhau (cho nên trong thực tế chỉ nhận được 3 dao động riêng).

Phân tử nước không thẳng sẽ có $3.3 - 6 = 3$ dao động riêng, gồm hai dao động hoá trị và một dao động biến dạng, cả ba đều có mức năng lượng khác nhau.

https://tieulun.hopto.org

Bảng 5.4. Dao động riêng của phân tử CO_2 và H_2O

Dạng dao động	Tên gọi dao động	Kí hiệu	Số sóng	Kích thích dao động	
				IR	Raman
CO_2 	Hoá trị đối xứng	ν_s	$\bar{\nu}_1$	–	+
	Hoá trị bất đối xứng	ν_a	$\bar{\nu}_2$	+	–
	Biến dạng	δ	$\bar{\nu}_4 = \bar{\nu}_3$	+	–
	Biến dạng	δ	$\bar{\nu}_3 = \bar{\nu}_4$	+	–
H_2O 	Hóa trị đối xứng	ν_s	$\bar{\nu}_1$	+	+
	Biến dạng	δ	$\bar{\nu}_2$	+	+
	Hoá trị bất đối xứng	δ	$\bar{\nu}_3$	+	+

Các dao động riêng của phân tử có thể được kích thích bởi các bức xạ điện từ nhưng sự kích thích này có *tính lựa chọn*. Đối với các phân tử có momen lưỡng cực μ thì chỉ có những dao động nào làm thay đổi momen lưỡng cực μ mới bị kích thích bởi ánh sáng hồng ngoại, còn những dao động nào không làm thay đổi momen lưỡng cực sẽ được kích thích bởi tia Raman.

$\frac{\partial \mu}{\partial x} \neq 0$, kích thích bởi tia hồng ngoại (5.26)

https://tieulun.hopto.org

$\frac{\partial \mu}{\partial x} = 0$, kích thích bởi tia Raman (5.27)

Hệ thức (5.26), (5.27) được xem như điều kiện của sự kích thích dao động riêng. Phương trình (5.28) chỉ ra rằng: các tia Raman chỉ hoạt động với các dao động làm thay đổi độ phân cực (α), còn khi $\frac{\partial \alpha}{\partial x} = 0$ thì cường độ vạch Raman bằng không, tức là không hoạt động. Nhưng trong trường hợp này thì dao động bị kích thích bởi tia hồng ngoại.

$\frac{\partial \alpha}{\partial x} \neq 0$, kích thích bởi tia Raman (5.28)

$\frac{\partial \alpha}{\partial x} = 0$, kích thích bởi tia hồng ngoại (5.29)

2.5. Tính đối xứng của phân tử

Sự nghiên cứu các dao động của phân tử có liên quan chặt chẽ với tính đối xứng của phân tử. Mỗi một phân tử có thể chiếm các yếu tố đối xứng khác nhau như:

– Trục đối xứng;

– Mặt phẳng đối xứng;

– Tâm đối xứng

Phổ IR và phổ Raman có mối liên quan chặt chẽ với tính đối xứng của phân tử.

Độc giả quan tâm có thể xem ở [14].

3. Kĩ thuật thực nghiệm

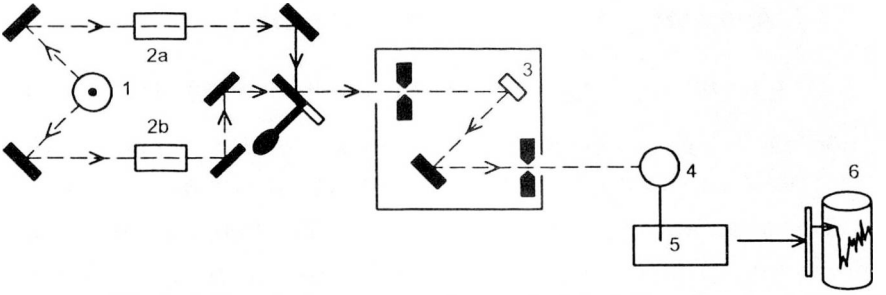
3.1. Sơ đồ cấu tạo của phổ kế hồng ngoại

1) Nguồn sáng: Đèn Nernst, đèn Globar

2) Tách ánh sáng đơn sắc: Dùng lăng kính hoặc cách tử.

https://tieulun.hopto.org

Trên hình 5.8 có ghi sơ đồ chung của phổ kế hồng ngoại.



Hình 5.8. **Sơ đồ chung của phổ kế hồng ngoại**

1. Nguồn sáng; 2. a.Cuvet chứa mẫu; b. Cuvet chứa dung dịch so sánh;
3. Tách ánh sáng đơn sắc (cách tử); 4. Nhận tín hiệu;
5. Khuếch đại tín hiệu; 6. Tự ghi phổ IR.

Để chế tạo lăng kính cho tia hồng ngoại phải dùng tinh thể muối LiF, CaF_2, NaCl, KBr... vì mỗi loại chỉ cho ánh sáng với một khoảng bước sóng λ nhất định đi qua như:

Vật liệu lăng kính	Chiều dài bước sóng λ
LiF	2 – 6μm
CaF_2	1 – 8μm
NaCl	2,5 – 15μm
KBr	12,5 – 25μm
CsI	25 – 50μm

3.2. Phương pháp chuẩn bị mẫu để ghi phổ IR

Mẫu phân tích có thể ở dạng khí, dạng lỏng, dạng rắn. Mỗi dạng có cách chuẩn bị riêng để đo phổ IR. Độc giả quan tâm xem [14].

https://tieulun.hopto.org

4. Các yếu tố ảnh hưởng làm dịch chuyển tần số đặc trưng

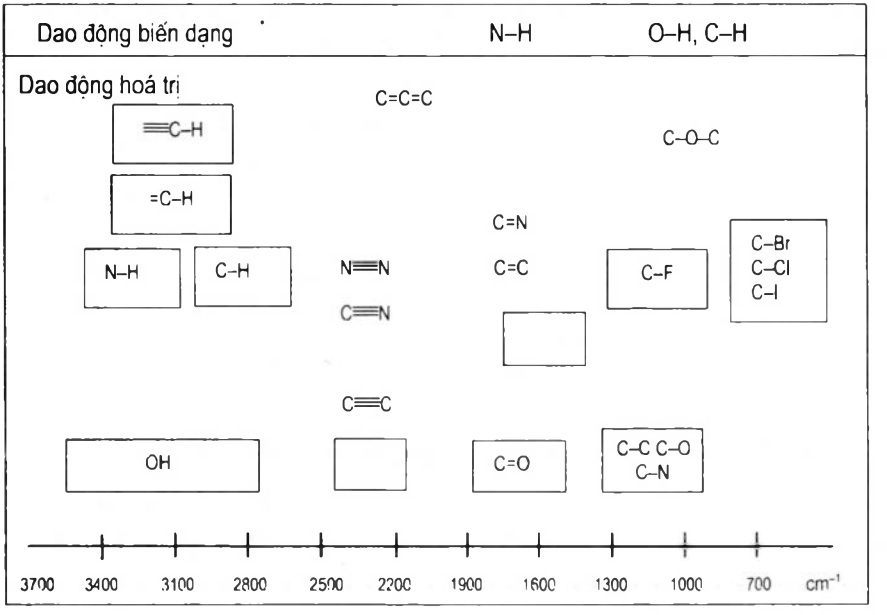
4.1. Ảnh hưởng của lực liên kết và khối lượng

Từ phương trình $\nu_d = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{m}}$ ta thấy tần số đặc trưng phụ thuộc vào hằng số lực K của các liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử và phụ thuộc vào khối lượng của các nguyên tố.

Do sự khác nhau về khối lượng và lực liên kết nên mỗi nhóm chức có một khoảng tần số nhất định tương ứng với các dao động riêng của chúng (bảng 5.5).

Sự thay đổi vị trí của các tần số đặc trưng của các nhóm chức còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau. Bảng 5.5 xét các yếu tố ảnh hưởng này.

Bảng 5.5. Tần số đặc trưng của một số nhóm chức



https://tieulun.hopto.org

4.2. Ảnh hưởng của trạng thái tập hợp

Cùng một chất nhưng khi ghi phổ IR ở các trạng thái khí, lỏng, rắn có thể sẽ cho các tần số đặc trưng của nhóm chức khác nhau.

Nguyên nhân của hiện tượng này là do sự tương tác giữa các phân tử gây ra. Ở trạng thái khí, các phân tử ở cách xa nhau nên sự tương tác giữa các phân tử yếu, còn ở trạng thái lỏng hay rắn, các phân tử ở cách xa nhau nên sự tương tác giữa các phân tử mạnh hơn làm ảnh hưởng đến dao động của các nguyên tử, dẫn đến làm thay đổi ít nhiều năng lượng dao động do đó sẽ sai lệch tần số đặc trưng.

4.3. Ảnh hưởng của dung môi

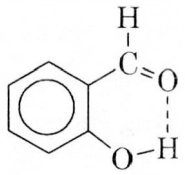
Trong dung dịch, tần số đặc trưng của các nhóm có sự thay đổi phụ thuộc vào từng loại dung môi hoà tan chất. Khi ghi phổ của chất nghiên cứu trong dung môi không phân cực thì tần số đặc trưng có giá trị thường cao hơn ở trong dung môi phân cực.

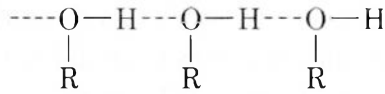
Dung môi	$\bar{\nu}_{C=O}$ (axeton), cm^{-1}
Xiclohexan	1728
Cacbon tetraclorua	1724
Đioxan	1720
Nitro metan	1718
Clorofom	1717
Bromofoc	1712

https://tieulun.hopto.org

4.4. Liên kết cầu hiđro

Liên kết hiđro có ảnh hưởng lớn đến tần số đặc trưng. Các nhóm OH, NH,... có khả năng tạo liên kết hiđro do đó tần số của chúng luôn luôn bị thay đổi khi ghi phổ trong các dung môi khác nhau hoặc ở nồng độ khác nhau. Ở trong dung dịch, nhóm OH có thể tạo liên kế hiđro nội phân tử (như ở anđehit salixilic), hay ngoại phân tử (ancol):





Phương pháp đo phổ hồng ngoại là một phương pháp tốt để phát hiện ra liên kết hiđro nội và ngoại phân tử. Liên kết hiđro làm thay đổi nhiều tính chất của dung dịch, làm dịch chuyển các tần số đặc trưng của các nhóm tạo ra loại liên kết này.

4.5. Ảnh hưởng của các hiệu ứng cảm ứng và mesome

Một ví dụ về ảnh hưởng của hiệu ứng cảm ứng và mesome:

Photphin oxit có dao động hoá trị P=O ở 1160cm^{-1} còn triankylphotphin có dao động hoá trị P=O ở 1270cm^{-1}. Sự khác nhau này là sự thay đổi trong phân bố điện tích của nhóm và ảnh hưởng đến hằng số của lực liên kết; hay nói cách khác, là do ảnh hưởng của hiệu ứng cảm ứng gây ra.

Cả 2 chất trên có thể viết dưới dạng cộng hưởng:

$$(-CH_2-CH_2)_3P=O \rightleftharpoons (-CH_2-CH_2)_3P^+-O^-$$

(I) (II)

Photphin oxit

https://tieulun.hopto.org

$$(-CH_2-CH_2-O)_3P=O \rightleftharpoons (-CH_2-CH_2-O)_3P^+-O^-$$

(III) (IV)

Triankylphotphin

Ở (I), do độ âm điện mạnh của nguyên tử oxi nên kéo electron của liên kết đôi P=O về phía nó, dẫn đến sự hình thành công thức cộng hưởng (II) một cách thuận lợi, còn ở (III) thì các nguyên tử oxi ở nối đôi P=O và nối đơn –O–P đều kéo electron về phía mình do đó khả năng tồn tại công thức cộng hưởng (IV) là kém ưu thế, mà chủ yếu tồn tại ở dạng (III).

Do đó, liên kết đôi P=O ở 2 hợp chất trên sẽ có hằng số lực khác nhau và dẫn đến tần số đặc trưng khác nhau.

4.6. Ảnh hưởng sức căng của vòng

Trong các hợp chất vòng 3, 4 và 5 bão hoà góc liên kết C–C–C không phải bằng góc tứ diện của trạng thái lai hoá sp^3 là 109°18' nữa mà nhỏ hơn. Do đó đã gây ra một sức căng của vòng gọi là sức căng Bayer và sức căng này ảnh hưởng đến lực liên kết giữa các nguyên tử trong vòng cũng như ngoài vòng và dẫn đến làm thay đổi đặc trưng của các dao động.

Các giá trị thực nghiệm thu được ở bảng 5.6 về tần số đặc trưng của các liên kết C–H, C=C và C=O cũng chỉ ra sự thay đổi tần số đặc trưng của các liên kết do ảnh hưởng sức căng của vòng.

Bảng 5.6. Ảnh hưởng của sức căng của vòng đến tần số đặc trưng của các nhóm

Chất	$\bar{\nu}_{C=C}$ cm^{-1}
Xiclohexen	1646
Xiclopenten	1611
Xiclobuten	1566

https://tieulun.hopto.org

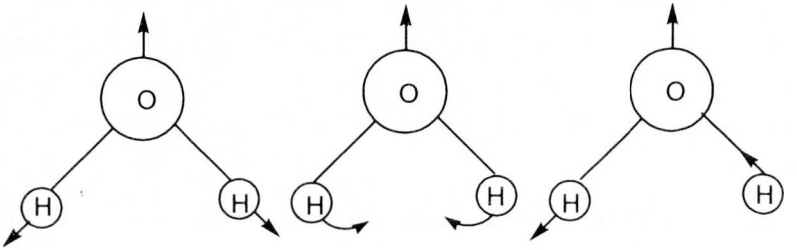
Chất	$\bar{\nu}_{C=C}$ cm^{-1}
	$\nu_{C=O}$, cm^{-1}
Xiclohexanon	1718
Xiclopentanon	1742
Xiclobutanon	1784
	ν_{C-H}, cm^{-1}
Xiclopentan	1950
Xiclobutan	3000
Xiclopropan	3040

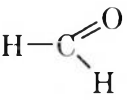
Về phổ hồng ngoại của các nhóm chức hữu cơ, vô cơ, phức chất v.v... nếu độc giả quan tâm xem ở [14].

5. Một số ví dụ cụ thể về các dao động cơ bản của một số phân tử, một số nhóm trong phổ IR

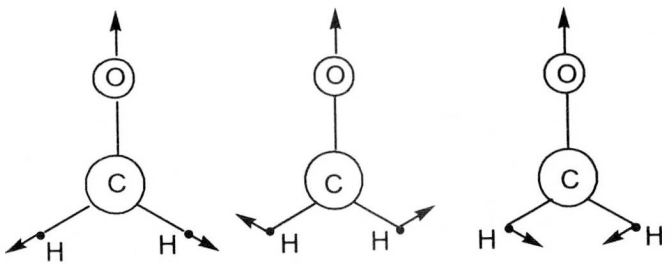
Ví dụ 1: Phân tử nước H_2O

(3.3 – 6) = 3 dao động cơ bản trong phổ IR.



Ví dụ 2: Phân tử fomanđehit 

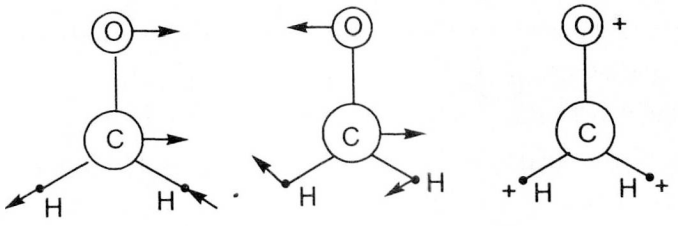
https://tieulun.hopto.org



ν_1 ν_2 ν_3

(a) (b) (c)

Kiểu A_1



ν_4 ν_5 ν_6

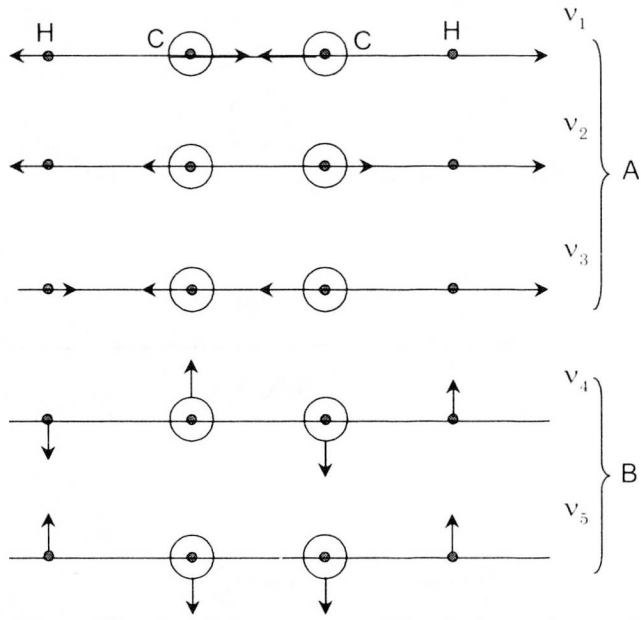
(d) (e) (f)

Kiểu B_1 Kiểu B_2

https://tieulun.hopto.org

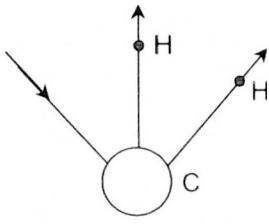
Ví dụ 3: Axetylen C_2H_2

(3.4 – 5) = 7 dao động cơ bản trong phổ IR

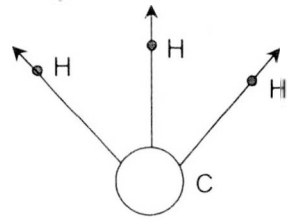


Hai dao động (C) còn lại tương tự B, nhưng các mũi tên vuông góc với mặt phẳng của hình vẽ.

Ví dụ 4: Các dao động hoá trị của nhóm $-CH_3$ (a) và $-CH_2-$ (b).



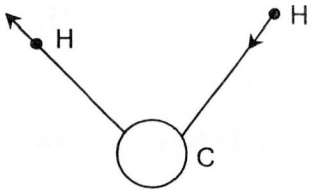
ν_{as} = 2962cm^{-1}



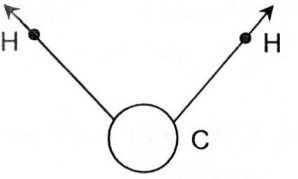
ν_s = 2872cm^{-1}

a) Nhóm $-CH_3$

https://tieulun.hopto.org



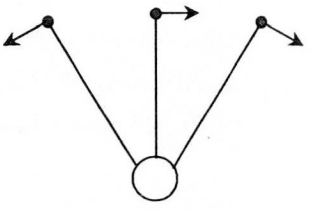
ν_{as} = 2926cm^{-1}



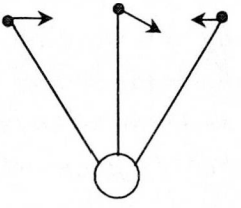
ν_{s} = 2853cm^{-1}

b) Nhóm –CH_2–

Các dao động biến dạng của nhóm –CH_3 (a) và nhóm –CH_2– (b).

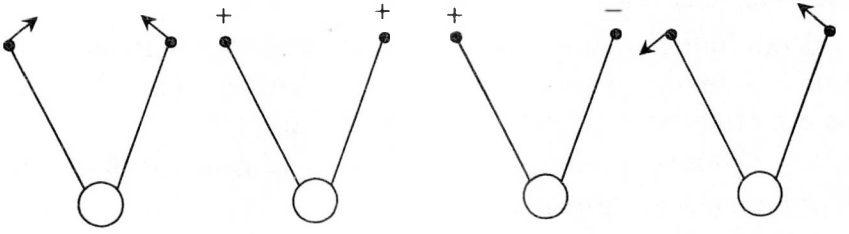


ν_{as} = 1460cm^{-1}



ν_{s} = 1380cm^{-1}

a) Nhóm –CH_3



(a) (b) (c) (d)

Dạng kéo Dạng quạt Dạng xoắn Dạng con lắc

b) Nhóm –CH_2–

https://tieulun.hopto.org

Ví dụ 5: Người ta quan sát thấy: có sự phụ thuộc tuyến tính ε vào số nhóm $-CH_2-$ trong phân tử $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$ tức sự phụ thuộc $\lg \varepsilon = f(n)$.

6. Phân tích định tính và phân tích định lượng bằng cách đo phổ IR

6.1. Phân tích định tính

Ngày nay người ta xây dựng một ngân hàng dữ liệu phong phú của phổ IR của nhiều chất chuẩn, trong các dung môi khác nhau cho phép ta nhận biết, xác định định tính một cách thuận lợi, cũng như xác định cấu trúc phân tử nhanh chóng. *Người ta so sánh các tần số hay số sóng thực nghiệm của hợp chất nghiên cứu với các tần số hay số sóng của chất chuẩn để nhận biết, xác định chất cần phân tích.*

6.2. Phân tích định lượng

Phép đo phổ hồng ngoại không chỉ cho phép xác định định tính, cấu trúc phân tử mà còn cho phép xác định định lượng các chất, ngoài ra còn cho phép xác định định lượng các cấu tử trong hỗn hợp.

Định luật Bouguer – Lambert – Beer là cơ sở cho phép xác định định lượng, còn định luật cộng tính mật độ quang cho phép xác định hàm lượng các cấu tử trong hỗn hợp.

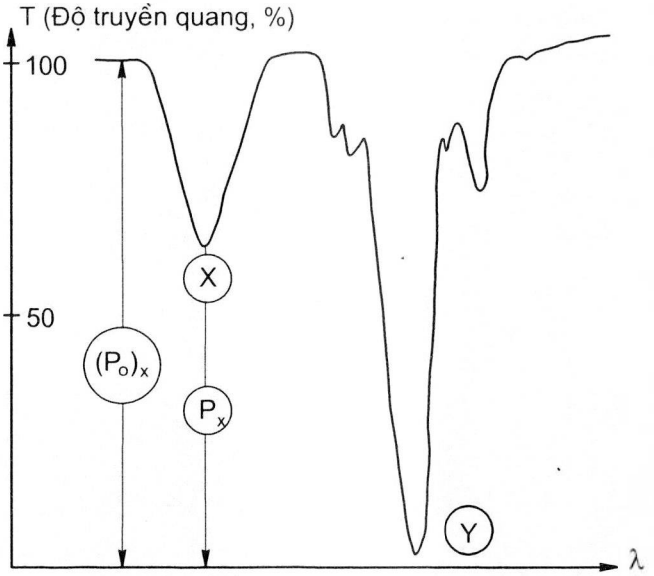
Có 3 phương pháp xác định định lượng trong phép đo phổ IR phụ thuộc vào dạng phổ IR.

6.2.1. Phương pháp đường 100%

Nếu phổ IR có dạng đường 100% (hình 5.9) thì việc xác định nồng độ C_X như sau:

– Đầu tiên xác định giá trị A_X (hình 5.9.a)

https://tieulun.hopto.org



***Hình 5.9* (a) Phương pháp đường 100%**

$$A_X = \lg \frac{(P_o)_X}{P_X} \qquad (5.30)$$

– Trước đó xây dựng đường chuẩn (dùng chất X tinh khiết) xử lí thống kê đường chuẩn dạng:

$$A = (a \pm \varepsilon_a) + (b + \varepsilon_b).C \qquad (5.31)$$

– Thay A_X vào (5.30) ta tìm ra C_X của chất chưa biết.

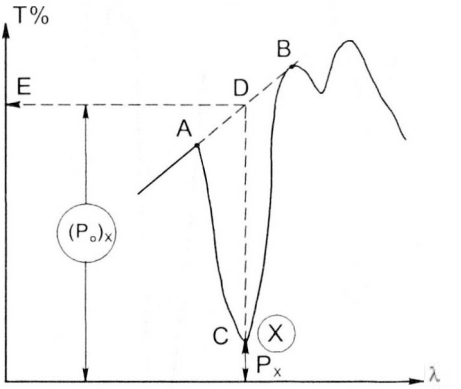
6.2.2. Phương pháp đường nền

Nếu phổ IR không có dạng đường 100% mà có dạng đường nền (hình 5.9.b) thì ta cũng xác định C_X làm 3 bước như trên, chỉ khác việc xác định A_X như hình 5.9.b.

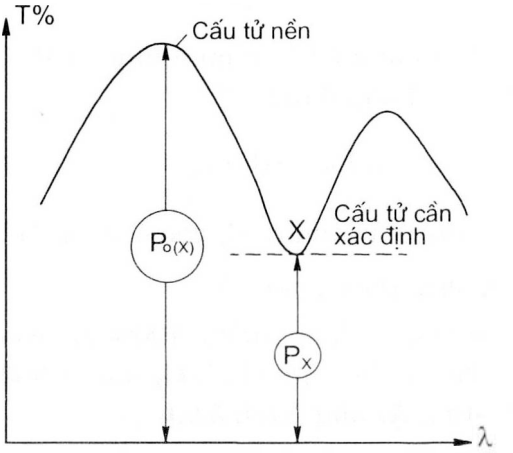
$$A = \lg \frac{(P_o)_X}{P_X}$$

https://tieulun.hopto.org

Các bước tiếp theo như phương pháp đường 100%.



Hình 5.9 **(b) Phương pháp đường nền**



Hình 5.9 **(c) Phương pháp hấp thụ tương đối**

https://tieulun.hopto.org

6.2.3. Phương pháp hấp thụ tương đối

Ta xác định cấu tử X trong cấu tử nền. Trong trường hợp này $(P_o)_X$ của cấu tử nền được chấp nhận là P_o.

$$A = \lg \frac{(P_O)_X}{P_X} = \lg \frac{P_O}{P_X}$$

Các bước tiếp theo như phương pháp đường 100%.

7. Ứng dụng của phép đo phổ hồng ngoại

Ngày nay, trong phép đo phổ hồng ngoại ta dùng kĩ thuật biến đổi Fourier, do có các ngân hàng dữ liệu phong phú của phổ hồng ngoại nên phương pháp đo phổ hồng ngoại được áp dụng rộng rãi trong hoá học hiện đại để:

– Phân tích định tính, nhận biết chất hữu cơ, vô cơ.

– Phân tích định lượng.

– Phân tích cấu trúc phân tử.

– Nghiên cứu nhiều hiện tượng đồng phân, đồng đẳng, các hiệu ứng, hiện tượng, liên kết hoá học, v.v...

– Nghiên cứu liên kết hiđro.

– Nghiên cứu thuốc thử hữu cơ, phức chất, cân bằng trong dung dịch, v.v...

– Phân tích hỗn hợp chứa nhiều cấu tử phức tạp, v.v...

Phương pháp này được ứng dụng trong nhiều ngành khoa học và kĩ thuật để xác định nhiều hợp chất trong các đối tượng phân tích hữu cơ, vô cơ khác nhau. Người ta còn ghép nối phổ kế hồng ngoại với sắc kí khí (hay sắc kí lỏng) cho hiệu quả phân tích cao (GC – FT/IR và LC – FT/IR).

https://tieulun.hopto.org

Chương 6

PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ TÁN XẠ TỔ HỢP (PHỔ RAMAN)

1. Hiện tượng tán xạ tổ hợp [6; 14; 27]

1.1. Tán xạ Faraday – Tyndall

Khi chiếu một chùm bức xạ điện từ đơn sắc vùng khả kiến qua một dung dịch keo, quan sát dung dịch theo phương thẳng góc, ta nhận thấy ánh sáng tới một phần bị tán xạ. Trung tâm tán xạ là những hạt lơ lửng trong dung dịch. Hiện tượng này do Michael Faraday và John Tyndall tìm ra nên được gọi là hiệu ứng Faraday – Tyndall.

1.2. Tán xạ Rayleigh

Thay dung dịch keo bằng một dung dịch thực (dung dịch đồng nhất), dùng kính quang học quan sát người ta cũng phát hiện ra hiện tượng tán xạ trên. Rayleigh nhận thấy: tần số của ánh sáng tán xạ bằng tần số của ánh sáng kích thích ban đầu, nên hiện tượng này được gọi là *tán xạ Rayleigh*.

Như vậy, người ta phân biệt hiệu ứng Tyndall là sự tán xạ ánh sáng bởi các phân tử riêng lẻ (như bụi, khí, sương mù,...), còn tán xạ Rayleigh là tán xạ bởi các phân tử của dung dịch.

1.3. Tán xạ tổ hợp (tán xạ Raman)

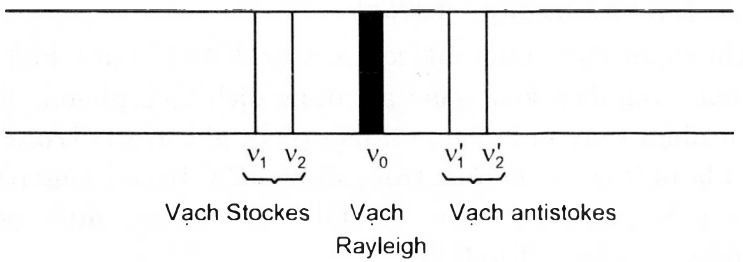
Sau đó, Smekal (Đức) và Raman (Ấn Độ) đã phát hiện thêm hiện tượng: Ở chùm tán xạ có tần số bằng tần số của bức xạ kích thích ban đầu còn có các bức xạ có tần số lớn hơn hoặc nhỏ hơn tần số ban đầu ν_0. Người ta gọi tán xạ này là *tán xạ Raman*.

https://tieulun.hopto.org

Khi chiếu chùm bức xạ tán xạ vào một tập kính ảnh thì nhận được một dải vạch khác nhau, gọi là *phổ Raman*.

Trong phổ Raman có một vạch đậm ở giữa có tần số ν_0 bằng tần số của bức xạ kích thích, còn ở hai bên là các vạch đối xứng nhau (qua vạch ν_0) có tần số lớn hơn hoặc nhỏ hơn ν_0.

Các vạch có tần số $\nu < \nu_0$ gọi là *vạch Stokes*, còn các vạch có tần số $\nu > \nu_0$ gọi là *vạch antistokes* (hình 6.1).



***Hình 6.1.* Phổ Raman (phổ tán xạ tổ hợp)**

Cơ sở vật lí lượng tử về hiệu ứng Raman

Quang phổ Raman xuất hiện do tương tác giữa ánh sáng với các phân tử. Do sự tương tác này mà lớp vỏ electron của các nguyên tử trong phân tử bị biến dạng tuần hoàn và sẽ dẫn đến làm sai lệch vị trí của các hạt nhân nguyên tử trong phân tử. Hay nói một cách khác là các nguyên tử trong phân tử bị dao động. Sự dao động này cần năng lượng từ năng lượng của bức xạ kích thích ban đầu, nhưng khi dao động thì phân tử cũng bức xạ năng lượng trở lại, nhưng năng lượng bức xạ (bức xạ tán xạ Raman) có thể bằng (tán xạ Rayleigh), nhỏ hơn (tia Stokes) hay lớn hơn (tia antistokes) năng lượng của bức xạ kích thích $E_0 = h\nu_0$ đã cấp cho nó. Hiện tượng này có thể giải thích như sau:

Theo quan điểm Nhiệt động học, ở trạng thái cơ bản bao giờ cũng có một số phân tử nằm ở trạng thái kích thích nhiệt động

https://tieulun.hopto.org

bên cạnh các phân tử nằm ở trạng thái cơ bản, tỉ lệ các phân tử này tuân theo định luật phân bố Boltzman:

$$N_a = N_o.e^{-h\nu/KT} \qquad (6.1)$$

Trong đó:

N_a là số phân tử nằm ở trạng thái kích thích nhiệt động;

N_o là số phân tử nằm ở trạng thái cơ bản;

T là nhiệt độ tuyệt đối;

ν là tần số dao động.

Ở 300K, $\nu = 1000cm^{-1}$, có khoảng 1% số phân tử nằm ở trạng thái kích thích nhiệt động.

Do vậy, khi chiếu ánh sáng ban đầu với năng lượng $h\nu_0$ thì phần lớn các phân tử nằm ở trạng thái cơ bản (có mức năng lượng E_0) sẽ tiếp nhận năng lượng này (phân tử nhận năng lượng từ photon của bức xạ kích thích) và chuyển lên trạng thái kích thích mức 1 (ta nói phân tử thực hiện sự dao động hay va chạm không đàn hồi), sau đó phần lớn trong chúng sẽ nhảy trở lại mức ban đầu và bức xạ trở lại năng lượng $E_0 = h\nu_0$ dưới dạng ánh sáng tán xạ có tần số ν_0; ngoài ra, có một số ít trong các phân tử lại nhảy trở về trạng thái kích thích nhiệt động, bức xạ ra năng lượng nhỏ hơn năng lượng ban đầu đã hấp thụ được ($h\nu_d$) do đó năng lượng của phân tử bức xạ là:

$$E_1 = h\nu_0 - h\nu_d = h(\nu_0 - \nu_d) \qquad (6.2)$$

Bây giờ các phân tử nằm sẵn ở trạng thái kích thích nhiệt động, sẽ hấp thu năng lượng của ánh sáng kích thích $h\nu_0$ và nhảy lên trạng thái kích thích mức 2, sau đó một số phân tử trong chúng nhảy trở lại (trong trường hợp này phân tử nhường năng

https://tieulun.hopto.org

lượng cho photon ánh sáng kích thích va chạm hay dao động không đàn hồi) nhưng không trở về trạng thái kích thích nhiệt động nữa mà về hẳn trạng thái cơ bản, do đó nó sẽ bức xạ một năng lượng lớn hơn năng lượng mà nó hấp thụ ban đầu, tức là:

$$E_2 = h\nu_0 + h\nu_d = h(\nu_0 + \nu_d) \qquad (6.3)$$

Do đó, trong phổ Raman bên cạnh vạch có tần số ν_0 còn nhận được các vạch có tần số $\nu_0 \neq \nu_d$, tức là các vạch Stokes và antistokes (a).

Cường độ các vạch trong phổ Raman khác nhau:

$$E = h(\nu_o \pm \nu_d) \qquad (6.4)$$

– Vạch Rayleigh có cường độ mạnh nhất (vì phần lớn các phân tử nằm ở trạng thái cơ bản), sau khi hấp thụ năng lượng $h\nu_0$ chuyển lên trạng thái kích thích, lại nhảy về trạng thái dao động cơ bản ban đầu và bức xạ trở lại năng lượng $h\nu_0$ bằng năng lượng đã hấp thụ.

– Cường độ của vạch Stokes và antistokes yếu hơn vạch Rayleigh nhiều, đồng thời chúng cũng khác nhau, tỉ lệ cường độ giữa 2 vạch này cũng tuân theo sự phân bố Boltzman.

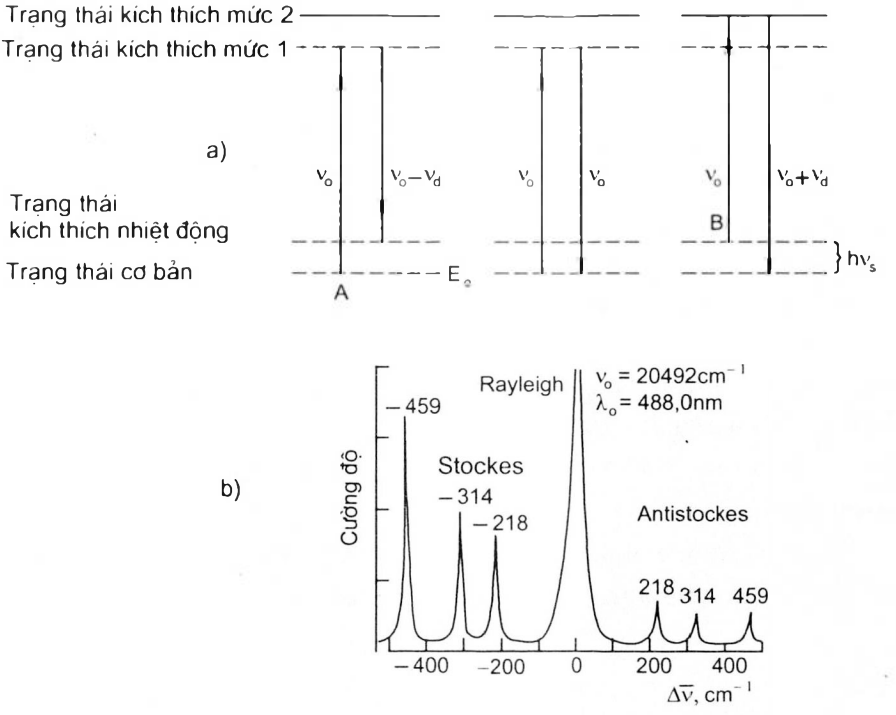
Trên hình 6.2 có biểu diễn bước nhảy năng lượng của các phân tử.

Nếu gọi I_S, I_a là cường độ vạch Stokes và antistokes

N_S, N_a là số phân tử tương ứng với vạch Stokes và antistokes thì:

$$\frac{I_a}{I_S} = \frac{N_a(\nu_o + \nu_d)^4}{N_S(\nu_o - \nu_d)^4} = \frac{N_a}{N_S} \cdot \frac{(\nu_o + \nu_d)^4}{(\nu_o - \nu_d)^4} \qquad (6.5)$$

https://tieulun.hopto.org



Hình 6.2

a) Sơ đồ biểu diễn bước nhảy năng lượng của các phân tử

b) Các vạch phổ Raman tương ứng với các bước nhảy của CCl_4 được kích thích bằng laser ở bước sóng 488nm.

($\overline{\nu} = 20,492cm^{-1}$)

Bởi vì $\nu_d << \nu_0$ cho nên:

$$\frac{I_a}{I_s} \approx \frac{N_a}{N_s} = e^{-h\nu/kT} \qquad (6.6)$$

Tức là, tỉ lệ cường độ giữa 2 vạch Stokes là antistokes tuân theo định luật phân bố Boltzman một cách gần đúng.

https://tieulun.hopto.org

Do số phân tử nằm ở trạng thái kích thích nhiệt động nhỏ hơn số phân tử nằm ở trạng thái cơ bản, nên cường độ vạch antistokes nhỏ hơn cường độ vạch Stokes nhiều.

Khi tăng nhiệt độ T lên cao, số phân tử nằm ở trạng thái kích thích sẽ tăng lên cao và tỉ số $I_a/I_S \to 1$, khi đó mới có thể quan sát được vạch antistokes trong phổ ngang với vạch Stokes. Các vạch Stokes và antistokes (có cường độ tương đối yếu) nằm cách vạch trung tâm (vạch Rayleigh) rất gần, cỡ 10^{-9}cm (có cường độ rất mạnh) nên người ta phải dùng nguồn bức xạ điện từ là nguồn đơn sắc và có cường độ rất mạnh mới phát hiện được các vạch này.

– *Phương trình sóng của tán xạ Raman và tán xạ Rayleigh [14]*

Theo thuyết động lực học cổ điển, phân tử gồm hai nguyên tử khác nhau có momen lưỡng cực phân tử:

$$\mu = \sum e_i r_i \neq 0 \qquad (6.7)$$

Trong đó:

e_i là điện tích;

r_i là khoảng cách.

Khi phân tử dao động hoặc quay, momen lưỡng cực của chúng có thể bị thay đổi thì phân tử mới được kích thích bởi ánh sáng hồng ngoại và cho phổ hồng ngoại.

Momen lưỡng cực cảm ứng μ_c của phân tử tỉ lệ thuận với độ phân cực α của phân tử và cường độ điện trường E:

$$\mu_c = \alpha.E \qquad (6.8)$$

Trong trường hợp điện trường E biến đổi theo thời gian:

$$E = E_0 \cos 2\pi v_0 t \qquad (6.9)$$

https://tieulun.hopto.org

thì momen cảm ứng có giá trị là:

$$\mu_c = \alpha.E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \qquad (6.10)$$

Trong phân tử, độ phân cực α không phải là hằng số mà cũng bị thay đổi do sự dao động hay quay của phân tử.

Chẳng hạn đối với các phân tử gồm 2 nguyên tử, khi các nguyên tử dao động thì khoảng cách giữa chúng sẽ bị dãn ra hay ép vào làm cho đám mây electron bao quanh các nguyên tử bị biến dạng và làm thay đổi độ phân cực. Do đó, đối với các phân tử gồm 2 nguyên tử thì độ phân cực α có giá trị:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial x}.x \qquad (6.11)$$

Trong đó:

α_0 là độ phân cực cân bằng;

x là hiệu số khoảng cách giữa 2 nguyên tử khi dao động;

$\frac{\partial\alpha}{\partial x}$ là tỉ lệ của sự biến đổi độ phân cực khi thay đổi khoảng cách nguyên tử.

Đối với phân tử dao động, x được tính theo phương trình:

$$x = x_0 \cos 2\pi\nu_d.t \qquad (6.12)$$

Thay vào (6.10) ta có:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial x} x_0 \cos 2\pi\nu_d.t \qquad (6.13)$$

Thay giá trị α này vào phương trình (6.10) ta có:

$$\mu = \alpha_0.E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \alpha E_0 \frac{\partial\alpha}{\partial x}(\cos 2\pi\nu_d t)(\cos 2\pi\nu_0 t) \qquad (6.14)$$

Theo phép biến đổi lượng giác:

https://tieulun.hopto.org

$$\cos X \cos Y = \frac{1}{2}\left[\cos(X + Y) + \cos(X - Y)\right]$$

Ta có:

$$\cos 2\pi\nu_d t \cos 2\pi\nu_0 t = \frac{1}{2}\left[\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_d)t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_d)t\right] \quad (6.15)$$

Do đó, phương trình (6.14) có thể viết lại như sau:

$$\mu_c = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi\nu_0 t +$$

$$+ \frac{\alpha E_0}{2} \cdot \frac{\partial\alpha}{\partial x}\left[\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_d)t + \cos(\nu_0 + \nu_d)t\right] \quad (6.16)$$

Trong phương trình (6.15) số hạng thứ nhất mô tả tán xạ Rayleigh, còn số hạng thứ 2 mô tả tán xạ Raman (tia Stokes và antistokes). Mặt khác, cường độ của các tia Rayleigh được quyết định bởi giá trị α, còn cường độ của các tia Stokes và antistokes được quyết định bởi tỉ số $\frac{\partial\alpha}{\partial x}$.

Tần số của các vạch Stokes $(\nu_0 - \nu_d)$ và antistokes $(\nu_0 + \nu_d)$ phụ thuộc vào bản chất của chất tán xạ và tần số ν_0 của bức xạ kích thích nhưng hiệu $\Delta\nu = \nu_d$ chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất tán xạ (mẫu đo).

Trên phổ Raman xuất hiện các vạch phổ Rayleigh, Stokes và antistokes; chiều dài sóng thay đổi theo chiều dài sóng của bức xạ kích thích còn trên phổ Raman thì giá trị $\Delta\nu = \nu_d$, và giá trị ν_d không phụ thuộc vào tần số của bức xạ kích thích mà chỉ đặc trưng cho chất của mẫu đo.

Do vậy, phổ Raman ghi theo $\nu_d\ (cm^{-1})$ đặc trưng cho cấu tạo của các hợp chất hoá học.

https://tieulun.hopto.org

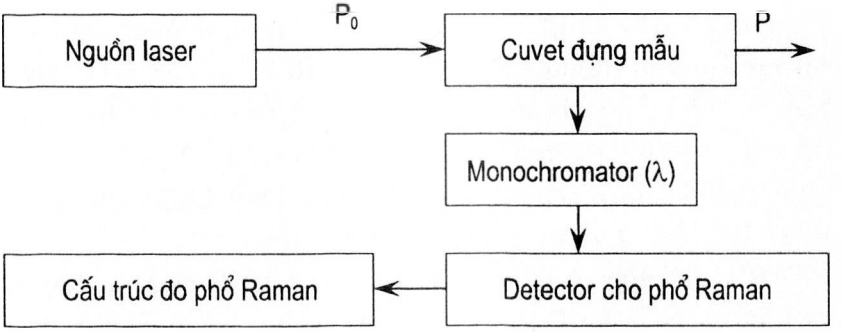
2. Phổ kế Raman

Phổ kế tán sắc Raman trước đây dùng đèn thủy ngân, còn hiện nay dùng nguồn laser có cường độ bức xạ mạnh hơn nhiều.

Đặc điểm chung của phổ kế Raman là nguồn sóng (nguồn laser) bao giờ cũng được đặt ở vị trí để bức xạ nguồn chiếu vào mẫu vuông góc với hướng bức xạ (phát ra từ mẫu đi đến detector).

Trên hình 6.3 có vẽ sơ đồ khối của phổ kế Raman.

Nguồn laser phải đáp ứng các yêu cầu sau: có cường độ mạnh, có độ đơn sắc cao, phải phân cực để có thể nghiên cứu được cấu trúc phân tử.



Hình 6.3. **Sơ đồ khối của phổ kế Raman.**

3. Phân tích định tính và định lượng trong phép đo phổ Raman

3.1. Phân tích định tính

Dựa vào vạch Stokes, antistokes, Rayleigh của chất phân tích, so sánh với các vạch này của chất phổ Raman chuẩn, ta tìm được chất phân tích.

https://tieulun.hopto.org

3.2. Phân tích định lượng

Cường độ phổ Raman (P_r) phụ thuộc vào cường độ mol của vạch đo j, nồng độ C của chất cần xác định theo phương trình:

$$P_r = j.C \qquad (6.17)$$

Để có độ đúng tốt, người ta thường dùng CCl_4 làm chất chuẩn trong (nội chuẩn). Phương trình (6.16) là cơ sở cho phương pháp phân tích định lượng bằng cách đo phổ Raman.

4. Ứng dụng của phép đo phổ Raman

Trước khi xét đến các ứng dụng của phép đo phổ Raman ta xem xét loại phổ kế Raman có biến đổi Fourier vì loại kế này có nhiều ưu điểm hơn so với phổ kế Raman.

Trong phép đo phổ Raman thường dùng đường nền cao do sự phát huỳnh quang hoặc độ kém tinh khiết của mẫu gây ra. Nguyên nhân nữa là do hiệu suất thấp của tán xạ Raman, so với hiệu suất của quá trình huỳnh quang. Do đó, khi mẫu nhiễm chất bẩn huỳnh quang cao hoặc phát huỳnh quang yếu thì có thể không nhận được phổ Raman tốt.

Để khắc phục các hạn chế trên, người ta đã chế tạo được phổ kế Raman biến đổi Fourier. Loại phổ kế này loại bỏ được đường nền cao do sự phát huỳnh quang gây ra.

– Phương pháp chế tạo và ghi mẫu: các mẫu ghi phổ Raman có thể ở dạng lỏng, khí hoặc rắn. Mỗi dạng có phương pháp điều chế riêng.

– Dung môi pha mẫu, tốt nhất là nước, rồi đến cacbon đisunfua (CS_2), CCl_4, $CHCl_3$, CH_3CN,...

Ngày nay, do dùng nguồn bức xạ điện từ laser nên phép đo phổ Raman đã khắc phục các nhược điểm của phép đo phổ

https://tieulun.hopto.org

Raman dùng đèn thuỷ ngân, cho những ưu điểm thực nghiệm thuận lợi sau:

– Phổ kế Raman có thể đo một vùng phổ rộng ($10 - 4000cm^{-1}$) của các dao động phân tử và mạng lưới (trên cùng một máy).

– Cường độ các vạch phổ Raman của một chất tỉ lệ thuận với nồng độ của chất cho phép xác định chính xác được hàm lượng các chất trong hỗn hợp.

– Nước là dung môi rất thuận lợi vì nó hấp thụ yếu trong phổ Raman, còn các cuvet được làm bằng thủy tinh nên không sợ nước phá hỏng.

– Cuvet có thể là một bình thủy tinh nhỏ hay một ống nhỏ hay ống đựng mẫu. Các chất dễ bay hơi hoặc dễ bị phân hủy ngoài không khí có thể để nguyên trong ống đựng mẫu để ghi phổ.

– Lượng mẫu cần rất ít (cỡ miligam đến microgam).

– Có thể đo được độ tinh khiết, ô nhiễm của không khí cách xa mặt đất vài km nhờ kết hợp với một Rada – Laser.

Ứng dụng của phép đo phổ Raman:

– Xác định định tính, nhận biết chất.

– Xác định định lượng.

– Xác định cấu trúc phân tử (cùng với phổ IR, MS, NMR,...).

– Xác định được độ ô nhiễm của không khí.

– Dùng nghiên cứu hoá – lí (trạng thái vô định hình, tinh thể; sự phân li, độ thủy phân của muối, cân bằng ion trong dung dịch).

$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$$

https://tieulun.hopto.org

Từ tỉ số cường độ NO_3^-/NO_2^- trong phổ Raman tính hằng số cân bằng, thông số nhiệt động học $\Delta G, \Delta H, \Delta S$, khoảng cách liên kết, v.v...

– Xác định hàm lượng các chất vô cơ, các sản phẩm có thời gian "sống" ngắn, phức trung gian không bền, v.v...

Phổ kế Raman thường đắt tiền.

https://tieulun.hopto.org

Chương 7

PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ HẤP THỤ ELECTRON (PHỔ KÍCH THÍCH ELECTRON VÙNG UV–VIS)

Trong vùng phổ tử ngoại và khả kiến (Ultraviolet – Visible Spetrum, UV–VIS), sự hấp thụ của phân tử phụ thuộc vào cấu trúc electron của nó. Sự hấp thụ năng lượng được lượng tử hoá và do các electron bị kích thích chuyển từ obitan có mức năng lượng thấp lên các obitan có mức năng lượng cao hơn gây ra.

Bước chuyển năng lượng này tương ứng với sự hấp thụ các tia sáng có bước sóng λ khác nhau theo phương trình Planck:

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu} \qquad (7.1)$$

Trong đó:

h là hằng số Planck;

c là tốc độ của ánh sáng;

ν là tần số dao động của ánh sáng;

λ là bước sóng của ánh sáng;

$\bar{\nu}$ là số sóng (cm^{-1}).

Do cấu tạo electron của phân tử mà năng lượng kích thích này đòi hỏi lớn hay nhỏ ứng với các tia sáng hấp thụ có bước sóng ngắn hay dài khác nhau nằm trong vùng quang phổ tử ngoại hay khả kiến (từ 200 – 800nm), hoặc ở vùng tử ngoại chân không (200nm).

https://tieulun.hopto.org

Mặt khác, khi phân tử hấp thụ năng lượng ứng với các bước sóng trên còn có thể xảy ra các quá trình quay phân tử hoặc làm dao động các nguyên tử trong phân tử nữa. Các quá trình quay phân tử và dao động các nguyên tử xảy ra ở đây không hoàn toàn giống với quá trình đã xét ở chương 5, mà nó xảy ra cùng với quá trình kích thích electron trong phân tử. Vì thế, trong một số trường hợp, đường cong hấp thụ của quang phổ tử ngoại không những có cực đại hấp thụ ứng với quá trình kích thích electron mà còn có cả các pic hấp thụ ứng với sự quay hay dao động của phân tử.

Theo tính toán gần đúng của Born – Oppenheimer, có thể biểu diễn năng lượng toàn phần của phân tử bằng tổng của năng lượng electron (E_e), năng lượng chuyển động dao động của các nhân nguyên tử (E_v) và chuyển động quay của toàn phân tử (E_j):

$$E_{PT} = E_e + E_V + E_j \qquad (7.2)$$

Trong đó $$E_e >> E_V >> E_j \qquad (7.3)$$

Thường thì E_e dao động trong khoảng từ (60 – 150)kcal/mol,

E_v dao động trong khoảng từ (1 – 10)kal/mol,

và E_j dao động trong khoảng từ (0,01 – 0,1)kcal/mol.

1. Cơ sở lí thuyết của phương pháp đo phổ UV–VIS

1.1. Bước chuyển dời năng lượng

Theo Cơ học lượng tử, trạng thái của electron trong phân tử được mô tả bằng các hàm sóng ψ và giá trị năng lượng E. Đối với các phân tử gồm nhiều nguyên tử thì các giá trị này chỉ được tính một cách gần đúng, chẳng hạn, người ta xem sự chuyển động của electron và hạt nhân là độc lập nhau.

https://tieulun.hopto.org

Hàm sóng chung đặc trưng cho toàn phân tử được mô tả như kết quả của tất cả các hàm sóng riêng đặc trưng cho các dạng chuyển động khác nhau của phân tử như sự kích thích electron (ψ_e), dao động (ψ_V) và quay (ψ_j):

$$\psi = \psi_e.\psi_v.\psi_j \qquad (7.4)$$

Đồng thời, năng lượng chung của phân tử bằng tổng các dạng năng lượng riêng (như (7.4)).

– Bước nhảy năng lượng đối với sự kích thích electron (ΔE_e) lớn hơn bước nhảy năng lượng của sự dao động (ΔE_V) và lớn hơn bước nhảy năng lượng của sự quay phân tử (ΔE_j) nhiều (hệ thức (7.5)).

$$\Delta E_e \gg \Delta E_V \gg \Delta E_j \qquad (7.5)$$

Thực nghiệm cho thấy: Sự kích thích electron cần một năng lượng $\Delta E_e = 5 \div 10eV$ hay 115 – 230kcal/mol ứng với $\Delta\lambda$ vùng tử ngoại (250 – 120nm); đối với sự kích thích dao động nguyên tử cần năng lượng bằng ΔE_V = 0,005eV (10^{-1} – 10^{-2}kcal/mol), ứng với bước sóng khoảng 0,2nm ở vùng sóng ngắn.

– Khi kích thích, các electron nhảy từ mức năng lượng thấp lên mức năng lượng cao thường kèm theo quá trình kích thích dao động phân tử và quay phân tử. Năng lượng kích thích lúc đó không những chỉ có năng lượng kích thích electron mà bao gồm cả hai dạng năng lượng trên:

$$\Delta E_{PT} = \left(E_e^2 - E_e^1\right) \pm \left(E_v^2 - E_v^1\right) \pm \left(E_j^2 - E_j^1\right)$$

Hay $$\Delta E_e = \Delta E_e \pm \Delta E_v \pm \Delta E_j \qquad (7.6)$$

https://tieulun.hopto.org

Trong đó:

ΔE_e là năng lượng kích thích electron từ trạng thái 1 sang trạng thái 2;

ΔE_v là năng lượng kích thích dao động từ trạng thái 1 sang trạng thái 2;

ΔE_j là năng lượng kích thích quay từ trạng thái 1 sang trạng thái 2.

Theo Cơ học lượng tử, quỹ đạo electron của các phân tử được phân thành:

+ Obitan liên kết σ, π.

+ Obitan phản liên kết σ^*, π^*.

+ Obitan không liên kết n (ở các dị tố như O, S, N..., electron tự do).

Obitan σ có mức năng lượng thấp nhất, Obitan σ^* có mức năng lượng cao nhất.

Các electron nằm ở obitan σ gọi là electron σ.

Các electron nằm ở obitan π hay n gọi là electron π hay n.

Khi bị kích thích (hấp thụ năng lượng), các electron σ sẽ nhảy từ obitan σ sang σ^*, electron π nhảy từ obitan π sang π^*, còn các electron n nhảy từ obitan n sang π^* hoặc σ^*.

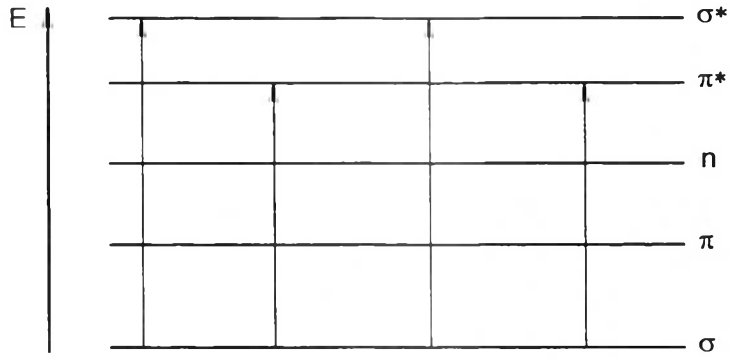
$$\sigma \rightarrow \delta^*$$

$$\pi \rightarrow \pi^*$$

$$n \nearrow \pi^* \quad n \searrow \sigma^*$$

Trên hình 7.1 cho sơ đồ bước chuyển năng lượng của các electron trong phân tử.

https://tieulun.hopto.org



***Hình 7.1.* Sơ đồ bước chuyển năng lượng của các electron trong phân tử**

Các năng lượng kích thích cần cho các bước chuyển này theo thứ tự:

$$E_{\sigma\to\sigma^*} > E_{\pi\to\pi^*} > E_{n\to\sigma^*} > E_{n\to\pi^*} \qquad (7.7)$$

Và các bước sóng λ quan sát được trong các bước nhảy này:

$$\lambda_{\sigma\to\sigma^*} < \lambda_{\pi\to\pi^*} < \lambda_{n\to\sigma^*} < \lambda_{n\to\pi^*} \qquad (7.8)$$

1.2. Quy luật lựa chọn trong phổ electron

Electron trong phân tử được đặc trưng bởi momen động lượng obitan và momen spin electron.

Ngoài số lượng tử, tính đối xứng của phân tử cũng đóng vai trò quan trọng trong việc phân loại các trạng thái của electron.

– *Chuyển dời electron*: Quy tắc chuyển dời giữa các trạng thái electron trong phân tử phải thoả mãn điều kiện trước tiên là:

$$\Delta\lambda = 0, \pm 1$$

Khi tính đến spin thì còn đòi hỏi $\Delta S = 0$.

https://tieulun.hopto.org

– *Chuyển dời electron qua:*

$\Delta j = 0, \pm 1$ và trạng thái electron thay đổi $+ \leftrightarrow -$

Cấm $(j' = 0 \leftarrow/\rightarrow j'' = 0)$

và $(+ \leftarrow/\rightarrow + \; ; \; - \leftarrow/\rightarrow -)$.

1.3. Nguyên lí Franck – Condon và cường độ vạch phổ

Mỗi bước chuyển electron đều kèm theo bước chuyển dao động và các bước chuyển này đều tuân theo quy luật lựa chọn theo nguyên lí Franck – Condon.

Do bước chuyển từ một trạng thái electron này sang một trạng thái electron khác xảy ra rất nhanh (10^{-16}s), trong khi đó dao động hạt nhân xảy ra chậm hơn (10^{-13}s), nên khoảng cách giữa các hạt nhân hầu như không thay đổi trong khoảng thời gian có sự chuyển electron này.

Theo nguyên lí Fanck – Condon: *Ở trạng thái kích thích electron rất nhanh, bước chuyển giữa các trạng thái dao động nào không làm thay đổi khoảng cách hạt nhân sẽ có xác suất lớn nhất.*

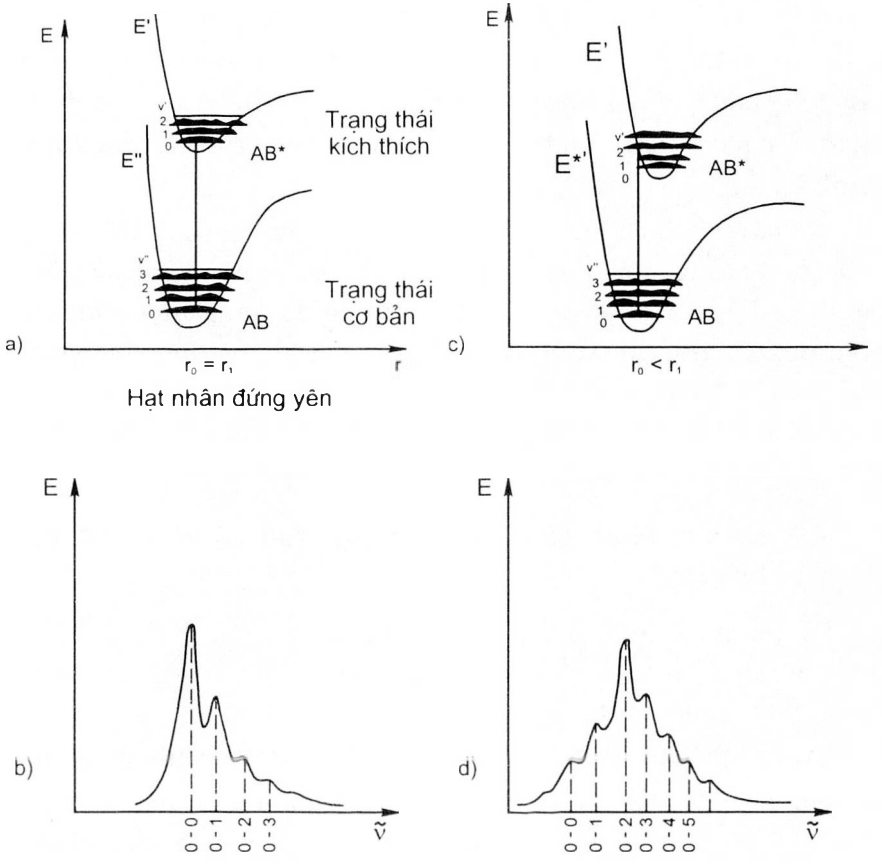
Trong giản đồ đường cong thế năng (E) của phân tử gồm hai nguyên tử thì mối tương quan này thể hiện ở đường cong thế năng là hàm của khoảng cách r. Lực giữ các nguyên tử với nhau và do đó xác định vị trí của đường cong thế năng sẽ phụ thuộc vào cấu hình và ở trạng thái kích thích thường khác với trạng thái cơ bản.

Phân biệt 3 trường hợp:

a. Khi phân tử bị kích thích electron thì khoảng cách cân bằng giữa các nguyên tử lớn lên ($r > r_0$, hay $r_0 < r$), đường cong thế năng ở trạng thái kích thích bị chuyển dịch so với trạng thái cơ bản (hình 7.2.a). Bước chuyển dao động từ trạng thái dao động cơ bản $v'' = 0$ lên trạng thái dao động cơ bản $v' = 0$ ở mức kích thích electron không phải có xác suất lớn nhất.

https://tieulun.hopto.org

Trái lại do sự chuyển dịch của đường cong thế năng ở trạng thái kích thích electron cho nên bước chuyển v" = 0 lên trạng thái dao động cao v" = 2 sẽ có xác suất lớn nhất vì ở đây đảm bảo cho khoảng cách giữa các nguyên tử không đổi. Ngoài ra, xác suất chuyển từ v" = 0 lên các mức dao động khác sẽ có xác suất nhỏ hơn (hình 7.2.b).



Hình 7.2. **Bước chuyển electron theo nguyên lí Franck – Condon**

https://tieulun.hopto.org

Do đó, đường cong hấp thụ của phổ tử ngoại có cực đại hấp thụ lớn nhất ứng với $v'' = 0 \rightarrow v' = 2$, còn các cực đại khác đều nhỏ hơn; cấu trúc đường cong phổ là đối xứng (hình 7.2.b).

b. Khi phân tử bị kích thích electron, khoảng cách cân bằng giữa các nguyên tử không đổi ($r = r_0$), đường cong thế năng ở trạng thái electron cơ bản và trạng thái electron bị kích thích không bị lệch nhau đối với khoảng cách r. Bước chuyển dao động $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$ có xác suất lớn nhất. Xác suất này sẽ bị giảm đi với sự tăng v''. Do đó bước chuyển $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$, trong cấu trúc của phổ tử ngoại có cường độ lớn nhất, còn các đỉnh khác có cường độ nhỏ hơn. Đường phổ có cấu trúc bất đối xứng (hình 7.2.b).

c. Phân tử được kích thích không bền, đường cong thế năng biểu diễn trạng thái kích thích của phân tử không có cực tiểu. Nó biểu diễn sự phân li của phân tử, do đó năng lượng không gián đoạn, nghĩa là trạng thái năng lượng không được lượng tử hoá, có thể tiếp nhận bất kì một mức năng lượng nào. Quang phổ electron là một đường kéo dài không có các cực đại và cực tiểu ứng với bước chuyển trạng thái dao động.

1.4. Sự liên quan giữa nhóm mang màu và vị trí cực đại hấp thụ

Các chất có màu là do trong phân tử có chứa nhiều nối đôi hay nối ba như C=C; C=O; C=N; N=N; C≡C; N≡N,... Chúng được gọi là *nhóm mang màu*.

Trong phổ electron, các phân tử có chứa các nhóm mang màu có cực đại hấp thụ nằm ở phía sóng dài hơn những phân tử không chứa chúng. Sự có mặt của mạch liên hợp của nhiều nhóm mang màu trong phân tử sẽ làm cực đại chuyển dịch về phía sóng dài hơn.

https://tieulun.hopto.org

Trong bảng 7.1 có đưa ra một số ví dụ về vị trí của các cực đại hấp thụ thay đổi do sự thay đổi các nhóm mang màu trong phân tử.

Bảng 7.1. Ví dụ về vị trí các cực đại hấp thụ do sự thay đổi các nhóm mang màu [14]

Hợp chất	λ_{max}, nm	ε_{max}
CH_3OH	183	–
CH_3NH_2	213	–
$H_2C=CH_2$	162	10.000
CH_3CHO	167	–
$C_3H_7–C\equiv CH$	172	4500
$CH_2=CH–CH=CH_2$	219	7600
$CH_2=CH–CH_2–CH=O$	218	18000
$CH_2=CH–CH=CH_2$	217	20900

1.5. Phân loại các dải hấp thụ

Trong phổ electron có các bước nhảy electron từ quỹ đạo có mức năng lượng thấp sang quỹ đạo có mức năng lượng cao như: $\sigma \rightarrow \sigma^*; \pi \rightarrow \pi^*; n \rightarrow \pi^*; n \rightarrow \sigma^*$. Vị trí của các đỉnh hấp thụ tương ứng với các bước nhảy này có một số tính chất đặc trưng riêng, do đó, người ta phân chúng thành từng loại gọi là các dải hấp thụ như dải R, K, B, E.

Dải R: Tương ứng với bước nhảy $n \rightarrow \pi^*$. Nó xuất hiện ở các hợp chất có chứa các dị tố với cặp electron tự do như O, S, N... và liên kết π trong phân tử ($\varepsilon_{max} < 100$), chuyển dịch hispsochrom trong dung môi phân cực.

https://tieulun.hopto.org

Dải K: Xuất hiện trong quang phổ của các quang phổ có hệ thống liên hợp $\pi \rightarrow \pi^*$ như butađien hay mesityl oxit. Nó cũng xuất hiện trong các phân tử hợp chất vòng thơm có liên hợp với các nhóm thế chứa liên kết π như styren, benzanđehit hay axetophenon.

Dải K tương ứng với bước nhảy electron $\pi \rightarrow \pi^*$, đặc trưng bởi độ hấp thụ cao $(\varepsilon_{max} > 10.000)$.

Dải B: Đặc trưng cho quang phổ của các phân tử vòng thơm và dị vòng. Benzen có dải hấp thụ rộng chứa nhiều đỉnh cấu trúc tinh vi, ở vùng tử ngoại gần giữa 230 và 270nm $(\varepsilon \approx 230)$.

Dải E: giống dải B, là đặc trưng cho cấu trúc vòng thơm. Độ hấp thụ phân tử của dải E thay đổi trong khoảng từ 2000 đến 14.000.

1.6. Những ảnh hưởng làm thay đổi cực đại hấp thụ

Vị trí của các cực đại hấp thụ trong phổ có thể bị thay đổi do ảnh hưởng của các yếu tố khác nhau như ảnh hưởng của các nhóm thế trong phân tử của hiệu ứng lập thể, ảnh hưởng của dung môi, của nhiệt độ...

1.6.1. Ảnh hưởng của nhóm thế

Các nhóm thế khi gắn vào các vị trí khác nhau của phân tử sẽ làm chuyển dịch vị trí cực đại hấp thụ của phân tử hoặc làm thay đổi dạng đường cong hấp thụ. Sự thay đổi này phụ thuộc vào bản chất của nhóm thế và vị trí của phân tử gắn nhóm thế. Nếu nhóm thế không phải là nhóm mang màu và không chứa các cặp electron tự do (như các nhóm ankyl) thì sự thay đổi vị trí của các cực đại hấp thụ ít, nhưng nếu là nhóm mang màu hay nhóm trợ màu có liên hợp với phân tử thì sự thay đổi này rất rõ rệt (bảng 7.2).

https://tieulun.hopto.org

Bảng 7.2. Ảnh hưởng của nhóm thế đến cực đại hấp thụ

Gốc thế	Hợp chất	Dải E_2, K		Dải B	
		λ_{max}, nm	ε_{max}	λ_{max}, nm	ε_{max}
–H	Benzen	203	7400	254	205
$-CH_3$	Toluen	206	7000	261	225
$-C_2H_5$	Etylbenzen	208	7800	260	220
–OH	Phenol	211	6200	270	1450
$-NH_2$	Anilin	230	8600	280	1430
–CHO	Benzanđehit	242	14000	280	1400
$-CH=CH_2$	Styren	248	14000	282	760

1.6.2. Ảnh hưởng lập thể

Sự hấp thụ của ánh sáng kích thích có liên quan đến cấu tạo lập thể của phân tử, mối quan hệ thể hiện ở các mặt sau:

a. Tính đồng phẳng của phân tử

Sự kéo dài mạch liên hợp của phân tử sẽ làm cực đại hấp thụ chuyển dịch về phía sóng dài mà sự liên hợp đó chỉ có được khi phân tử nằm trên một mặt phẳng. Khi tính đồng phẳng của phân tử mất đi thì sự liên hợp của phân tử bị phá vỡ. Điều này có thể thấy rõ khi xét ảnh hưởng của nhóm thế ortho ở phân tử điphenyl. Người ta biết rằng: năng lượng liên hợp ΔE của phân tử theo góc θ giữa 2 phần của phân tử, theo phương trình:

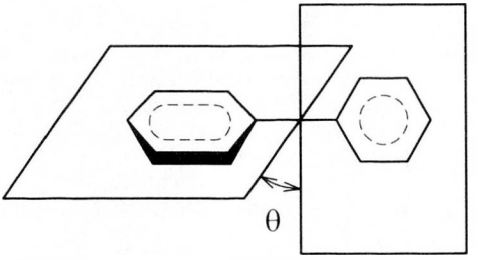
$$\Delta E = E_{max}.\cos^2\theta \qquad (7.9)$$

Khi ít phá vỡ tính đồng phẳng của phân tử ($\theta < 30^0$) thì năng lượng liên hợp ΔE ít thay đổi; khi góc θ tăng lên nữa thì

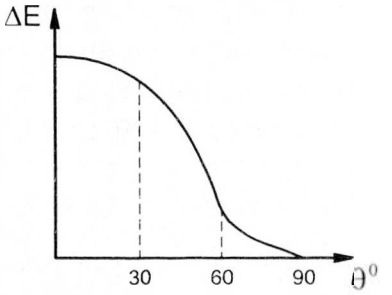
https://tieulun.hopto.org

năng lượng liên hợp ΔE giảm đi nhanh và khi $\theta = 90^0$ thì $\Delta E = 0$.

Ở diphenyl góc $\theta = 45^0$, $\lambda_{max} = 248nm$, $\varepsilon_{max} = 19000$; khi có một nhóm CH_3 ở vị trí *ortho* của nhân phenyl thì $\lambda_{max} = 236nm$, $\varepsilon = 10.000$ (dải K), vì sự liên hợp bị phá vỡ, góc $\theta > 45^0$. Khi có mặt của 2 nhóm CH_3 ở vị trí *ortho* của 2 nhân phenyl thì $\lambda_{max} = 262nm$ và $\varepsilon_{max} = 800$, do sự liên hợp phá vỡ hoàn toàn, sự hấp thụ là của dải B như ở toluen ($\lambda_{max} = 261nm$, $\varepsilon_{max} = 225$).



Hình 7.3.a. **Sự sắp xếp không gian của 2 vòng benzen trong diphenyl**

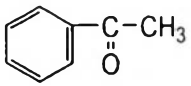


Hình 7.3. **b. Sự phụ thuộc của năng lượng liên hợp E vào góc θ**

https://tieulun.hopto.org

Trong bảng 7.3 có đưa ra ảnh hưởng của nhóm thế ở axetophenol (dung môi rượu).

Bảng 7.3



Nhóm thế	λ_{max}, nm	ε_{max}	θ, °
Không thế	243	13200	0
2 – CH_3	242	8700	40
2,6 – $(CH_3)_2$	240	2000	67

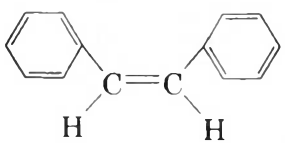
b. Ảnh hưởng của sự phân bố không gian của nhóm thế đối với liên kết đôi

Các phân tử chứa liên kết đôi có đồng phân *cis* và *trans* thì cực đại hấp thụ của chúng có sự khác biệt như sau:

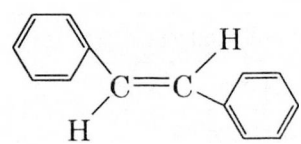
– Đồng phân *trans* có độ hấp thụ cao hơn đồng phân *cis*.

– Cực đại hấp thụ của đồng phân *trans* chuyển dịch về phía sóng dài một ít so với đồng phân *cis*.

– Ở đồng phân *cis* có xuất hiện thêm hoặc tăng cường độ một cực đại hấp thụ ở phía sóng ngắn.



cis–Stiben
λ_{max} = 280nm
ε_{max} = 10500
(trong rượu)



trans–Stiben
λ_{max} = 295nm
ε_{max} = 27000
(trong rượu)

https://tieulun.hopto.org

1.6.3. Ảnh hưởng của dung môi

Dung môi dùng để hoà tan các chất để ghi phổ tử ngoại có ảnh hưởng đến vị trí và cường độ của cực đại hấp thụ. Hiệu ứng vật lí của dung môi phụ thuộc vào bản chất của dung môi loại dải hấp thụ (ví dụ $\pi \rightarrow \pi^*$ hay $n \rightarrow \pi^*$) và bản chất của chất hoà tan (phân cực hay không phân cực).

a. Phụ thuộc vào bản chất của dung môi

Tùy theo dung môi là chất phân cực mạnh, ít phân cực hay không phân cực mà ảnh hưởng nhiều hay ít đến vị trí cực đại hấp thụ của các chất hoà tan. Trong bảng 7.4 đưa ra dải $\pi \rightarrow \pi^*$ của axeton trong các dung môi khác nhau.

Bảng 7.4. Dải $\pi \rightarrow \pi^*$ của axeton trong các dung môi khác nhau [14]

Dung môi	λ_{max}, nm	ε_{max}
n–Hexan	279	14,5
Tetraclorua cacbon	279	20,0
Xiclohexan	280	14,5
Clorofom	276	18
Axetonitryl	275	16
Rượu metylic	270	17
Rượu etylic	271	165
Rượu *n*–butylic	272	19,5
Axit fomic	262	17,5
Axit axetic	269	16
Axit butyric	272	18,5
Nước	265	23,6
Axit tricloaxetic	253	

https://tieulun.hopto.org

b. Phụ thuộc vào dải hấp thụ đặc trưng

Bước chuyển dịch electron $n \rightarrow \pi^*$ (dải R) và $\pi \rightarrow \pi^*$ (dải K) khác biệt ở cường độ hấp thụ và đặc biệt khác nhau về ảnh hưởng của dung môi. Khi tăng độ thẩm điện của dung môi lên thì dải $n \rightarrow \pi^*$ chuyển dịch về phía sóng ngắn, còn dải $\pi \rightarrow \pi^*$ chuyển dịch về phía sóng dài, tuy nhiên cũng có nhiều trường hợp ngoại lệ.

Bảng 7.5. Sự hấp thụ của oximesityl trong các dung môi khác nhau [14]

Dung môi	Độ thẩm điện môi	$\pi \rightarrow \pi^*$			$\pi \rightarrow \pi^*$		
		V_{max}, cm^{-1}	λ_{max}, nm	ε_{max}	V_{max}, cm^{-1}	λ_{max}, nm	ε_{max}
$CHCl_3$	4,81	42000	238	10800	31800	315	53
(0,13M C_2H_5OH)	–	–	–	–	–	–	–
CH_3OH	32,6	42200	237	10200	32400	309	57
CH_3CN	37,5	42700	234	8600	31800	314	33
H_2O	81,7	41200	243	–	–	–	–

c. Phụ thuộc vào bản chất của chất hoà tan

Các ảnh hưởng của dung môi đến vị trí cực đại hấp thụ thường do sự liên hợp hoặc sự tương tác yếu giữa phân tử dung môi và chất tan. Những hợp chất phân cực hoặc những hợp chất có dạng ion ở trạng thái cơ bản hay bị kích thích phải có sự tương tác mạnh với dung môi hơn là các phân tử không phân cực, do đó khi thay đổi dung môi thì vị trí hấp thụ cực đại của các chất phân cực phải thay đổi nhiều hơn các chất không phân cực.

https://tieulun.hopto.org

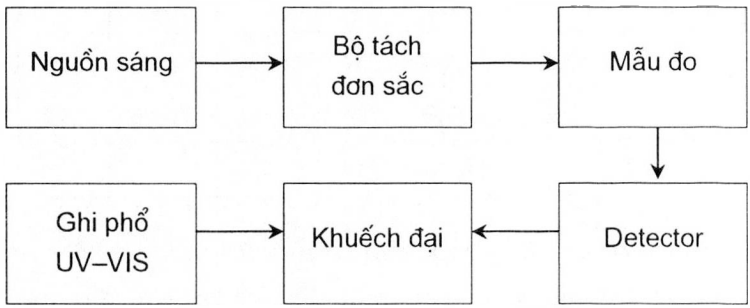
Bảng 7.6. Ảnh hưởng của dung môi đến vị trí của chất không phân cực (Flavoxantin)

Dung môi	ν_{max}, cm^{-1}	λ_{max}, nm	ν_{max}, cm^{-1}	λ_{max}, nm
Etepetrol	22200	450	23700	422
Hexan	22300	449	23700	422
Etanol	22400	448	23800	421
Metanol	22400	447	23800	420

2. Kĩ thuật thực nghiệm

2.1. Nguyên lí cấu tạo phổ kế tử ngoại và khả kiến (UV–VIS)

Trên hình 7.4 có đưa ra sơ đồ nguyên lí cấu tạo phổ kế UV–VIS:



***Hình 7.4.* Sơ đồ khối của phổ kế UV–VIS.**

2.1.1. Nguồn sáng

Dùng đèn đơteri cho vùng tử ngoại (200 – 350nm) đèn tungsten cho vùng khả kiến (350 – 1000nm).

https://tieulun.hopto.org

2.1.2. Bộ đơn sắc

Dùng lăng kính thạch anh Littron hay cách tử nhiễu xạ.

a. Lăng kính thạch anh

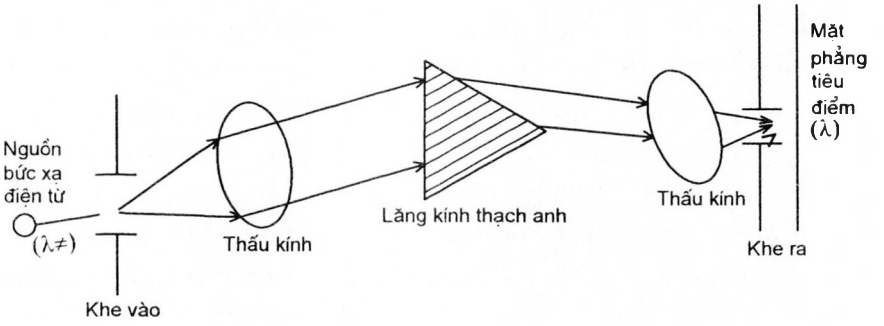
Qua lăng kính thạch anh thì các tia sáng có màu sắc khác nhau sẽ bị khúc xạ và lệch đi các góc khác nhau so với tia tới.

– Các tia tử ngoại bị khúc xạ mạnh nhất (lệch góc lớn nhất).

– Các tia màu đỏ bị khúc xạ yếu nhất (lệch góc nhỏ nhất).

– Các tia có bước sóng trung gian bị khúc xạ ở các mức trung gian khác nhau (lệch các góc khác nhau).

Người ta thường cho một động cơ làm quay lăng kính thạch anh, qua khe ra và mặt phẳng tiêu điểm nhận được các bức xạ điện từ đơn sắc có λ xác định. Trên hình 7.5 có vẽ sơ đồ tạo bức xạ điện từ đơn sắc dùng lăng kính thạch anh.

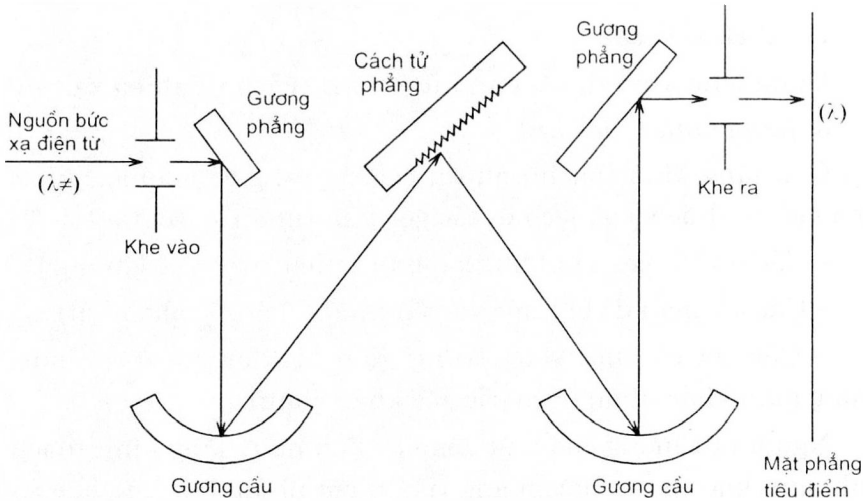


***Hình 7.5.* Máy tạo bức xạ điện từ đơn sắc dùng lăng kính thạch anh**

b. Cách tử

Trong cách tử, chùm bức xạ điện từ đa sắc đi qua cách tử, nhờ hiện tượng nhiễu xạ ánh sáng mà được tách ra thành các tia đơn sắc.

https://tieulun.hopto.org



Hình 7.6. **Máy tạo bức xạ điện từ đơn sắc dùng cách tử nhiễu xạ.**

c. Polychromator

Để nhận được bức xạ điện từ đơn sắc trong một vùng phổ rộng hơn, người ta dùng polychoromator (thay cho lăng kính thạch anh hay cách tử).

Trong polychoromator, nguồn bức xạ điện từ đa sắc, có bước sóng khác nhau được chiếu qua khe vào, chiếu vào cách tử vòng cầu. Ở đây, do hiện tượng nhiễu xạ ánh sáng mà ta nhận được các tia ánh sáng đơn sắc với bước sóng xác định (λ). Các tia ánh sáng này được tập hợp lại ở phim chụp ảnh. Dùng polychromator ta sẽ nhận được lần lượt các tia bức xạ điện từ đơn sắc trong một vùng phổ rộng.

Bức xạ điện từ đơn sắc có ý nghĩa quan trọng và quyết định trong phép đo phổ hấp thụ electron vùng UV–VIS, nó cho phép tăng các chỉ tiêu của phép phân tích như: độ nhạy, độ chọn lọc, độ chính xác, độ tin cậy của phép đo.

https://tieulun.hopto.org

2.1.3. Detector

Thường dùng ống nhân quang, photođiot, dàn điot.

2.2. Phương pháp ghi phổ UV–VIS của mẫu

Trong phép đo phổ tử ngoại, mẫu được đo ở dạng hơi hay dung dịch. Cuvet có bề dày khác nhau 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 và 5,0cm.

– *Mẫu ở dạng hơi:* Nhỏ một ít chất lỏng vào đáy cuvet rồi đậy nắp kín để cho hơi bão hoà trong cuvet.

– *Mẫu ở dạng dung dịch:* Pha mẫu trong các dung môi thích hợp. Dung môi đo phổ tử ngoại cần đạt các yêu cầu:

+ Dung môi không phản ứng với chất cần đo, hoà tan chất để cho nồng độ xác định.

+ Dung môi không hấp thụ trong vùng cần đo, thường là các chất không chứa các liên kết đôi trong phân tử.

Dung môi thường dùng là nước, hidrocacbon lỏng bão hoà ancol. *Ví dụ:* pentan, hexan, heptan, octan, xiclohexan, metanol, etanol. Các dung môi chứa halogen như clorofom cacbon tetraclorua,... Hiđro cacbon thơm (benzen, toluen, xilen...) ít được dùng vì chúng có giới hạn bước sóng truyền qua lớn ($\lambda_{max} > 245nm$).

+ Dung môi phải tinh khiết. Thường phải tinh chế dung môi theo các phương pháp riêng.

Các dung môi được phân thành 2 loại: dung môi phân cực và không phân cực.

Các dung môi không phân cực (như hiđro cacbon lỏng bão hoà) thường cho phổ với cấu trúc tinh vi, còn các dung môi phân cực (ancol, nước) thường có tương tác mạnh với chất mẫu làm che mất cấu trúc tinh vi của nó.

https://tieulun.hopto.org

Bảng 7.7. Giới hạn truyền qua của một số dung môi [14]

Nº	Dung môi	$\bar{\nu}_{max}$, cm^{-1}	λ_{max}, nm
1	Axetonitryl	52.600	190
2	Pentan	52.600	190
3	Hexan	51.300	195
4	Heptan	50.800	197
5	Isooctan	50.800	197
6	Xiclohexan	50.500	198
7	Xiclopentan	50.500	198
8	Rượu metylic	49.500	202
9	Rượu isopropionic	49.300	203
10	Rượu etylic	48.800	205
11	Ete	47.600	210
12	Dioxan	47.400	211
13	Diclometan	43.500	230
14	1, 1, 2–Triclotrifloetan	43.300	231
15	Tetrahidrofuran	42.600	235
16	Clorofom	40.800	245
17	Axit axetic	39.800	251
18	Etylaxetat	39.400	254
19	Dimetyl sunfoxit	37.700	265
20	Cacbon tetraclorua	37.600	266
21	Dimetylfomamit	37.000	270
22	Benzen	36.000	278
23	Toluen	35.100	285
24	Tetracloetylen	34.500	290
25	Piridin	32.800	305
26	Cabon disunfua	26.300	380
27	Nitrometan	26.300	380

https://tieulun.hopto.org

Độc giả có quan tâm phổ electron của các hợp chất hữu cơ, hấp thụ của ion kim loại do bước nhảy của các electron d, f, của phức chất xem ở [14].

3. Ứng dụng của phép đo phổ hấp thụ electron

Phép đo phổ electron cho phép thực hiện các phương pháp nghiên cứu sau:

– Đo phổ UV–VIS.

– Đo độ đục hấp thụ và độ đục khuếch tán.

– Chuẩn độ trắc quang.

– Động học đo quang.

Cơ sở cho các phép xác định định lượng dựa trên định luật hấp thụ bức xạ điện từ Bouguer – Lambert – Beer và định luật cộng tính (được xem xét trong chương 2, chương 3).

Trước khi xét các ưu nhược điểm và ứng dụng của phép đo phổ hấp thụ electron, ta xét 2 vấn đề sau:

– Sai số trong phép đo quang của phép đo phổ electron.

– Các phương pháp đo quang định lượng dùng phép đo phổ electron.

3.1. Sai số đo mật độ quang (A) và sai số xác định nồng độ C

3.1.1. Sai số đo mật độ quang A

Từ định luật Bouguer – Lambert – Beer:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon l c \tag{7.10}$$

$$A = \lg \frac{1}{T} = -\lg T = \left(\frac{1}{2,303} \right) \ln \frac{1}{T} = 0,434 \ln \frac{1}{T} \tag{7.11}$$

https://tieulun.hoptò.org

Do vậy: $$\frac{dA}{dT} = \frac{-0,434}{T} \quad (7.12)$$

Chia 2 vế của (7.12) cho A, ta có:

$$\frac{dA}{A} = -\frac{-0,434.dT}{T.A} \quad (7.13)$$

Từ (7.11) ta có: $$\frac{1}{T} = 10^{A} \quad (7.14)$$

Từ đó: $$\frac{dA}{A} = \frac{-0,434.10^{A}}{A} \cdot dT \quad (7.15)$$

Trên các máy đo quang, sai số cho phép $\Delta T = 0,01$ và:

$$\frac{dA}{A} = \underbrace{-0,434.0,01}_{K} \cdot \frac{10^{A}}{A} \quad (7.16)$$

$$\frac{dA}{A} = K \cdot \frac{10^{A}}{A} \quad (7.17)$$

Thay cho $A = \lg \frac{I_0}{I} = abc$ (7.18) vào (7.17) ta có:

$$\frac{dA}{A} = \frac{d(abc)}{abc} \quad (7.19)$$

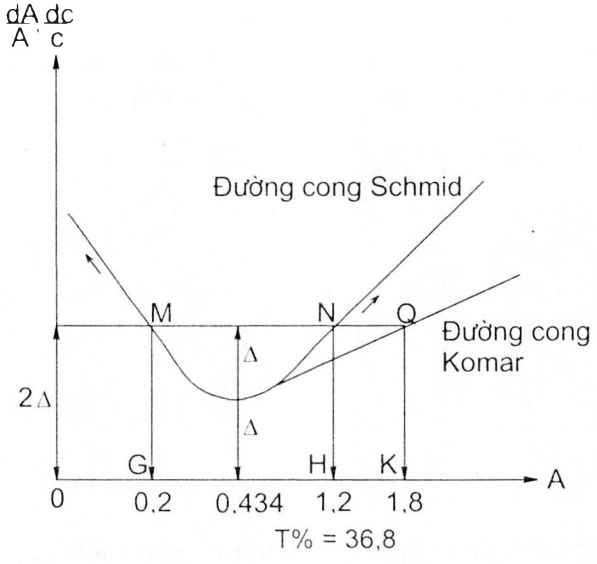
Lấy đạo hàm theo c ta có:

$$\left(\frac{dA}{A}\right) \approx \frac{abdc}{abc} = \left(\frac{dc}{c}\right) = K \cdot \frac{10^{A}}{A}$$

$$\frac{dA}{A} = \frac{dc}{c} = K \cdot \frac{10^{A}}{A} \quad (7.20)$$

https://tieulun.hopto.org

Biểu thức (7.20) cho sự phụ thuộc của sai số tương đối đo mật độ quang $\frac{dA}{A}$ hay sai số tương đối khi xác định nồng độ $\frac{dc}{c}$ phụ thuộc khá phức tạp vào mật độ quang. Sự phụ thuộc này được biểu diễn trên hình 7.7.



Hình 7.7. **Sự phụ thuộc sai số tương đối $\frac{dA}{A}, \frac{dc}{c}$ vào A**

Như vậy: Theo Schmid thì khoảng mật độ quang tối ưu ΔA với sai số cho phép gấp 2 lần sai số tối thiểu Δ là: $\Delta A = 0,20 - 1,20$; còn theo N. P. Komar, thì khoảng $\Delta A = 0,20 - 1,80$ (T% = 20 – 70%).

Trong phép phân tích trắc quang định lượng, người ta thường xây dựng đường cong chuẩn A = f(c) trong khoảng mật độ quang tối ưu $\Delta A = 0,20 - 1,20$ hay $\Delta A = 0,20 - 1,80$.

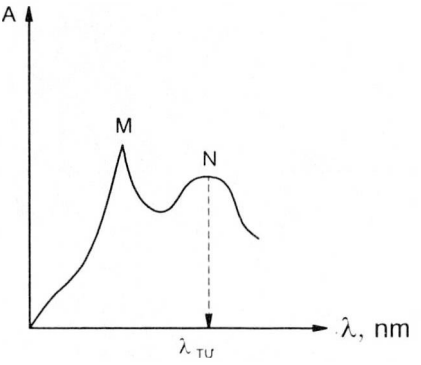
https://tieulun.hopto.org

Trong phép phân tích trắc quang định lượng, người ta thường xây dựng đường cong chuẩn A = f(c) trong khoảng mật độ quang tối ưu $\Delta A = 0,20 - 1,20$ hay $\Delta A = 0,20 - 1,80$.

3.1.2. Chọn bước sóng tối ưu

Ví dụ, trên hình 7.8 có vẽ phổ hấp thụ electron của một phức màu. Đo A tại M có độ nhạy cao, song nếu thiết lập λ_{max} không đúng thì sai số đo A lớn.

Ta chọn $\lambda_N = \lambda_{TƯ}$ vì: mặc dù đo A tại N độ nhạy có giảm một ít, song độ tin cậy trong thiết lập $\lambda_{TƯ}$ lớn hơn.



***Hình 7.8.* Phổ hấp thụ electron và việc chọn $\lambda_{TƯ}$**

Trong trường hợp thuốc thử có màu ta phải đo ΔA (mật độ quang của dung dịch nghiên cứu) so với dung dịch so sánh chứa tất cả các cấu tử (như trong dung dịch nghiên cứu) chỉ trừ cấu tử X cần xác định C_X.

3.1.3. Sai số xác định nồng độ C

Từ biểu thức định luật Bouguer – Lambert – Beer:

$$A = \varepsilon l c$$

$$\frac{A}{l} = \varepsilon c = a + b.c \qquad (7.21)$$

https://tieulun.hopto.org

$$C = \frac{\left(\frac{A}{l} - a\right)}{b} \qquad (7.22)$$

Do vậy, nồng độ C là một hàm gián tiếp, phụ thuộc A, l, a, b.

$$C = f(A, l, a, b) \qquad (7.23)$$

Và ta có:

$$\left(\frac{dc}{c}\right)^2 = \left(\frac{dA}{A}\right)^2 + \left(\frac{dl}{l}\right)^2 + \left(\frac{da}{a}\right)^2 + \left(\frac{db}{b}\right)^2 \qquad (7.24)$$

Hay:

$$\frac{dc}{c} = \sqrt{\left(\frac{dc}{c}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{dA}{A}\right)^2 + \left(\frac{dl}{l}\right)^2 + \left(\frac{da}{a}\right)^2 + \left(\frac{db}{b}\right)^2} \qquad (7.25)$$

Muốn giảm sai số tương đối $\left(\frac{dc}{c}\right)$, từ (7.25) ta thấy:

1/ Trong phạm vi ΔA tối ưu, A càng lớn càng tốt.

2/ Nồng độ C trong phạm vi tuân theo định luật Beer càng lớn càng tốt.

3/ Đối với các dung dịch loãng, đo A trong các cuvet có bề dày cuvet l càng lớn càng tốt.

4/ Sai số khi xây dựng đường chuẩn A = f(c) có sai số a (ε_a), sai số b (ε_b) càng nhỏ càng tốt.

$$A = (a \pm \varepsilon_a) + (b \pm \varepsilon_b) \cdot C \qquad (7.26)$$

5/ Vì $\varepsilon \approx tg\alpha$ đường chuẩn $\approx b$ trong phương trình (7.25), nên: đối với một chất cần xác định cần chọn thuốc thử nào cho ε (hệ số hấp thụ mol phân tử càng cao càng tốt) (hay $tg\alpha$ của đường chuẩn tại λ_{max} càng lớn càng tốt).

https://tieulun.hopto.org

3.1.4. Sai số xác định nồng độ C khi xác định hỗn hợp các cấu tử

Trong phép đo quang dung dịch hỗn hợp các cấu tử không tương tác hoá học với nhau, có khả năng hấp thụ ánh sáng tại vùng phổ xác định. Trong trường hợp này ta sẽ dùng định luật cộng tính mật độ quang.

Ví dụ, cần xác định các nồng độ C_1, C_2, C_3... C_N của hỗn hợp chứa cấu tử 1, 2, 3,..., N tại các bước sóng tối ưu.

Trong trường hợp này, để xác định C_i ta phải thiết lập N phương trình ở N bước sóng tối ưu (ít nhất số phương trình N phải bằng số ẩn số C_N).

Bước sóng $\lambda_{TU(i)}$ là bước sóng tại đó chênh lệch A của các cấu tử (hay chênh lệch hệ số hấp thụ phân tử mol ε_i) lớn nhất.

Hệ N phương trình tại N bước sóng λ như sau:

$$A_{dd}^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} lC_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} lC_2 + \varepsilon_3^{\lambda_1} lC_3 + \cdots + \varepsilon_N^{\lambda_1} C_N \qquad (1)$$

$$A_{dd}^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} lC_1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} + \varepsilon_3^{\lambda_2} lC_3 + \cdots + \varepsilon_N^{\lambda_2} lC_N \qquad (2)$$

.....

$$A_{dd}^{\lambda_N} = \varepsilon_1^{\lambda_N} lC_1 + \varepsilon_2^{\lambda_N} lC_2 + \varepsilon_3^{\lambda_N} lC_3 + \cdots + \varepsilon_N^{\lambda_N} lC_N \qquad (N)$$

Tất cả có N phương trình ứng với N ẩn số C_i.

Giải hệ N phương trình này, ta tính được C_1, C_2, C_3,... C_N của hỗn hợp.

Muốn sai số của phép xác định nồng độ C_i tốt nhất, ta cần lưu ý:

1/ Sai số tốt nhất trong trường hợp các giá trị nồng độ C_i xấp xỉ nhau (không có nồng độ C_i hoặc quá lớn, hoặc quá nhỏ so với các nồng độ còn lại).

2/ Xác định riêng $\varepsilon_i^{\lambda_i}$ phải chính xác.

3/ Đo A_{dd} tại các bước sóng λ_i trong vùng ΔA tối ưu.

https://tieulun.hopto.org

4/ Về lí thuyết, ta có thể lập ra n phương trình ở n bước sóng, tuy nhiên, độ chính xác tăng khi số phương trình lớn hơn số ẩn số (sử dụng toàn vùng phổ, hay phổ toàn phần).

Trong thực tế, người ta thường dùng phương pháp này cho hỗn hợp từ 2 – 5 cấu tử. Khi số cấu tử tăng thì độ đúng thường giảm.

3.2. Các phép đo quang định lượng [10; 32]

Các phương pháp đo quang định lượng thường dùng là:

3.2.1. Phương pháp dãy tiêu chuẩn

Cách chuẩn bị dãy dung dịch tiêu chuẩn (thang màu) được ghi ở bảng sau:

Số ống / Dung dịch	1 2 3 4... 10... 15 dung dịch nghiên cứu
Dung dịch chuẩn (mg/ml) Chất cần định lượng X	0 0,1 0,2... 0,9... 1,4 X
Pha loãng	Đến thể tích như nhau
Lượng thuốc thử R	Lượng thuốc thử R trong cả dãy như nhau
pH	pH cả dãy như nhau (dùng dịch đệm lấy Vml)
Lượng muối	Như nhau

Đem so sánh màu của dung dịch nghiên cứu với màu của các dung dịch dãy tiêu chuẩn:

– Nếu dung dịch C_X có màu trùng với dung dịch chuẩn có $C_{i(ch)}$ thì kết luận $C_X = C_{i(ch)}$.

– Nếu dung dịch X có màu trung gian giữa 2 dung dịch chuẩn có nồng độ C_n và C_{n+1} thì:

$$C_X = \frac{C_n + C_{n+1}}{2}$$

https://tieulun.hopto.org

– Nếu dung dịch X có màu lớn hơn bất cứ dung dịch chuẩn nào, thì tiến hành pha loãng dung dịch X cho đến khi màu của nó nằm trong thang màu chuẩn rồi tiến hành xác định như trên.

– Nếu dung dịch X có màu nhạt (nằm ngoài thang chuẩn) thì có 2 cách:

+ Tăng nồng độ C_X (hút Vml tăng lên).

+ Pha loãng thang màu chuẩn.

Có thể dùng thang thủy tinh màu, muối có màu bền thay cho các dung dịch chuẩn.

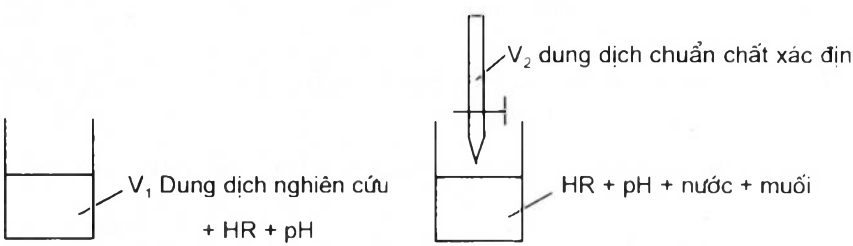
3.2.2. Phương pháp cặp đôi (phương pháp chuẩn độ so màu)

Phương pháp này có thể tóm tắt theo cách xác định sau:

– Trong cốc 1 chứa dung dịch nghiên cứu + thuốc thử HR + pH.

– Trong cốc 2 chứa thuốc thử HR + pH + nước + muối.

Ta chuẩn độ cốc 2 bằng một dung dịch chuẩn chất cần xác định cho đến lúc màu 2 cốc như nhau (pha loãng để thể tích 2 cốc như nhau).



Lượng chất cần xác định được tính như sau:

$$T_X(mg/ml) = \frac{V_2.T_1}{V_1} \qquad (7.27)$$

https://tieulun.hopto.org

V_1, V_2 là thể tích dung dịch cần xác định (cốc 1), thể tích dung dịch chuẩn cần thêm vào (cốc 2) để màu 2 cốc như nhau.

T_1, T_X là độ chuẩn (mg/ml) của dung dịch tiêu chuẩn và dung dịch cần xác định.

3.2.3. Phương pháp cân bằng

Chuẩn bị 2 dung dịch, cách chuẩn bị như nhau:

	Dung dịch 1	Dung dịch 2
Đổ vào từng dung dịch	Dung dịch chuẩn chất X (C_a) + Vml HR + muối Định mức để thể tích 2 dung dịch như nhau	Dung dịch cần phân tích (C_x) + Vml HR Định mức để thể tích 2 dung dịch như nhau

2 cách:

– *Cách 1:* Dùng sắc kế tháo

Tháo khoá cho dung dịch có màu đậm chảy khỏi ống cho đến lúc màu 2 ống như nhau.

$$C_x = \frac{b_1.C_a}{b_2} \qquad (7.28)$$

b_1, b_2 đọc trên các ống.

– *Cách 2:* Sắc kế nhúng (Đubôt)

Dùng 2 lõi thủy tinh trong suốt nhúng vào trong 2 ống hình trụ có chia vạch có thể giữ nguyên 2 ống, cho chuyển động thỏi thủy tinh cho đến lúc trong kính thấy màu giống nhau của 2 mẫu kính.

Có thể giữ nguyên lõi, cho 2 ống chuyển động cho đến khi màu 2 nửa kính giống nhau.

https://tieulun.hopto.org

$$C_X = C_a \cdot \frac{b_1}{b_2} \qquad (7.29)$$

b_1, b_2 đọc trên các ống.

Có thể đo A trên máy đo màu hay phổ trắc quang.

$$\begin{aligned} A_1 &= \varepsilon l C_a \\ A_2 &= \varepsilon l C_X \end{aligned} \rightarrow C_X = \frac{A_2 . C_a}{A_1} \qquad (7.30)$$

3.2.4. Phương pháp đường chuẩn

Pha chế dãy dung dịch chuẩn như sau:

Số bình định mức / Dung dịch	1 2 3 10
Dung dịch chuẩn chất nghiên cứu	0 a b .....k
Lượng thuốc thử, pH, muối	..... như nhau trong cả dãy....
Định mức V cuối	.... Bằng nhau trong cả dãy...
A	Dung dịch A_1, A_2.....A_9 So sánh

Xử lí đường chuẩn theo phương pháp bình phương tối thiểu.

$$A = (a \pm \varepsilon_a) + (b \pm \varepsilon_b).C \qquad (7.31)$$

Đo A_X của dung dịch nghiên cứu.

Thay A_X vào (7.30) tìm được C_X.

Phương pháp được áp dụng rộng rãi, tiện cho phép xác định nhiều mẫu.

3.2.5. Phương pháp thêm: có 2 cách thực hiện.

– *Cách 1*: Dung dịch X có A_X:

$$A_X = \varepsilon l C_X \qquad (7.32)$$

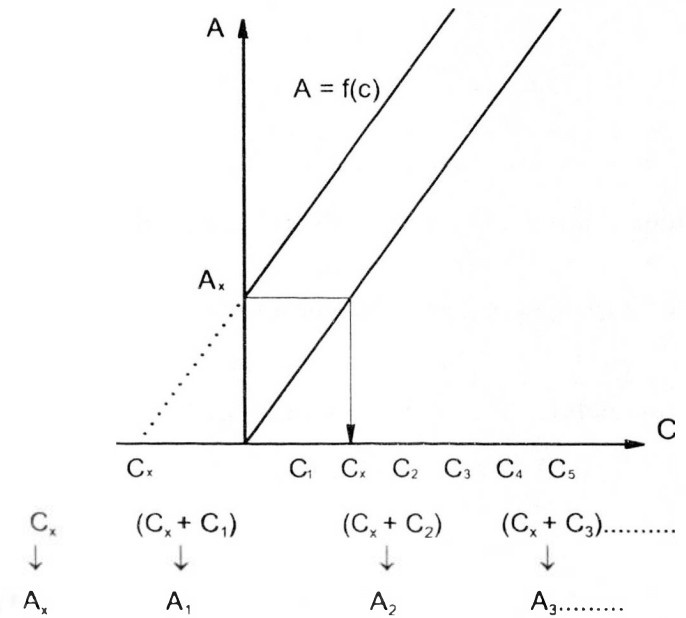
https://tieulun.hopto.org

Thêm vào dung dịch một nồng độ C_n của dung dịch chuẩn chất nghiên cứu.

$$A_{a+ch} = \varepsilon l(C_X + C_n) \tag{7.33}$$

$$\rightarrow C_X = \frac{A_X \cdot C_n}{(A_n - A_X)} \tag{7.34}$$

Ta có thể xác định bằng cách chuẩn bị một dãy dung dịch có Vml dung dịch X như nhau, thêm tăng dần C_1, C_2... C_n dung dịch chuẩn chất phân tích. Đo tất cả các dung dịch có thêm so với dung dịch phông. Khi C = 0 ta có $A_X \rightarrow C_X$ (hình 7.9).



Hình 7.9. **Phương pháp thêm chuẩn.**

https://tieulun.hopto.org

3.2.6. Phương pháp vi sai

a. Phương pháp vi sai độ hấp thụ quang lớn

Có 2 dung dịch C_1, C_2 ($C_2 > C_1$)

Đo A dung dịch 2 so với dung dịch 1:

$$A_{td} = (A_2 - A_1) = \varepsilon l(C_2 - C_1) \tag{7.35}$$

Độ A dung dịch X so với dung dịch 1:

$$A_{Xtd} = (A_X - A_1) = \varepsilon l(C_X - C_1) \tag{7.36}$$

Chia (7.35) cho (7.36) có:

$$\frac{A_{td}}{A_{Xtd}} = \frac{C_2 - C_1}{C_X - C_1} \tag{7.37}$$

$$\rightarrow C_X = A_{Xtd} \cdot \underbrace{\frac{C_2 - C_1}{A_{td}}}_{F} + C_1 \tag{7.38}$$

$$C_X = A_{Xtd}.F + C_1 \tag{7.39}$$

Ta thực hiện 2 lần đo: Đo A dung dịch X, dung dịch C_2 so với dung dịch C_1.

b. Phương pháp vi sai độ hấp thụ quang nhỏ

$C_X < C_1$

– Đo A dung dịch C_2 ($C_2 > C_1$) so với dung dịch C_1:

$$A_{td} = (A_2 - A_1) = \varepsilon l(C_2 - C_1) \tag{7.40}$$

– Đo A dung dịch C_1 so với dung dịch C_X: ($C_X < C_1$)

$$A_{Xtd} = (A_1 - A_X) = \varepsilon l(C_1 - C_X) \tag{7.41}$$

https://tieulun.hopto.org

Chia (7.39) cho (7.41) có:

$$\frac{A_{td}}{A_{Xtd}} = \frac{C_2 - C_1}{C_1 - C_X} \tag{7.42}$$

$$\rightarrow C_X = A_{Xtd} \cdot \underbrace{\frac{(C_1 - C_2)}{A_{td}}}_{F} + C_1 \tag{7.43}$$

$$C_X = A_{Xtd}.F + C_1 \tag{7.44}$$

3.2.7. Chuẩn độ trắc quang (xem mục 2.3, chương 2).

3.3. Ứng dụng của phép đo phổ electron (phổ phân tử)

Phép đo phổ phân tử có nhiều ưu điểm cơ bản:

– Độ nhạy cao ($C \approx 10^{-4} - 10^{-7}$mol/l, cỡ 1ppm).

– Độ chọn lọc khá cao.

– Phân tích nhanh.

– Phân tích thuận tiện trong phép phân tích nhiều đối tượng khác nhau.

– Xác định định tính, định lượng, xác định cấu trúc (cùng với các phương pháp phổ khác như IR, MS, MNR, Raman...).

– Để tự động hoá, đa năng.

– Thực thi do thiết bị phổ biến, không đắt tiền.

https://tieulun.hopto.org

Chương 8

PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ HUỲNH QUANG VÀ LÂN QUANG PHÂN TỬ

1. Cơ sở lí thuyết của phương pháp [6; 7; 14; 27; 32]

1.1. Trạng thái kích thích

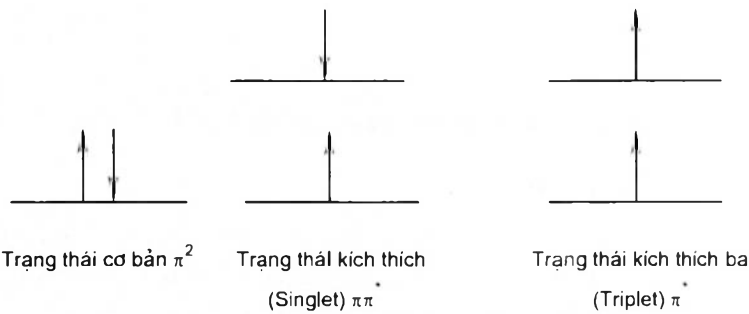
Khi các electron của nguyên tử trong phân tử bị kích thích chuyển từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích có năng lượng cao, sau đó các electron này trở về trạng thái ban đầu thì electron bức xạ năng lượng dưới dạng huỳnh quang hay lân quang. Loại huỳnh quang đơn giản nhất xuất hiện ở các dạng hơi nguyên tử (huỳnh quang cộng hưởng). Ngoài ra, còn có loại huỳnh quang có bước sóng lớn hơn bước sóng của các vạch huỳnh quang cộng hưởng. Sự dịch chuyển theo phía sóng dài này là sự dịch chuyển Stokes.

Nguyên lí loại trừ Pauli cho biết: Không thể có 2 electron có cùng 4 số lượng tử, do đó hai electron ở trên cùng một obitan phải có spin kháng song song và chúng được gọi là một cặp spin. Phần lớn các phân tử chứa các electron cặp đôi đều không có từ trường nên được gọi là *thuận từ* (paramagnetic) và bị đẩy trong từ trường nam châm vĩnh cửu. Ngược lại, các gốc tự do chỉ có một electron riêng lẻ, có momen từ và bị hút vào từ trường cho nên được gọi là *nghịch từ* (diamagnetic).

Trạng thái electron trong phân tử, trong đó các electron đều cặp đôi được gọi là *trạng thái đơn* (singlet) và không bị phân tách mức năng lượng khi đặt phân tử trong từ trường.

https://tieulun.hopto.org

Ngược lại, trạng thái cơ bản của electron ở các gốc tự do là *trạng thái kép* (douplet) vì các electron riêng lẻ có hai định hướng trong từ trường ngoài, tạo ra hai mức năng lượng khác nhau (hình 8.1).



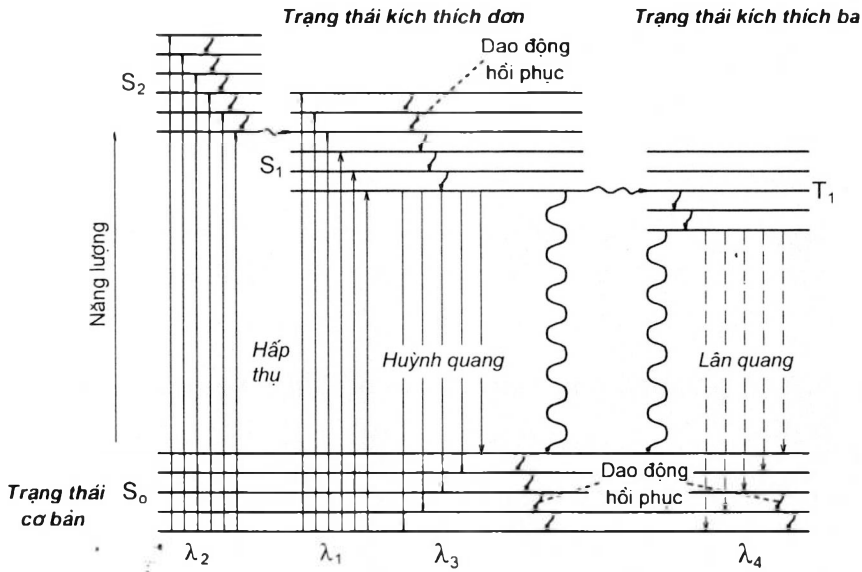
Hình 8.1. **Cấu hình spin của electron ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích**

Khi một cặp electron của phân tử bị kích thích lên trạng thái năng lượng cao hơn có thể chiếm trạng thái đơn hay trạng thái ba (triplet). Trong trạng thái đơn, các electron ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích có spin ngược nhau (cặp nhau), còn trong trạng thái ba thì chúng có spin cùng chiều (không cặp nhau).

Thời gian sống của trạng thái kích thích ba có thể từ 10^{-4} giây đến vài giây. Ngoài ra, sự kích thích sinh ra bức xạ của phân tử từ trạng thái cơ bản đến trạng thái kích thích ba có xác suất xảy ra thấp và các đỉnh hấp thụ từ các quá trình này có cường độ thấp hơn so với trường hợp bước chuyển đơn đơn. Tuy nhiên, trạng thái kích thích ba có thể xảy ra ở một số phân tử và tạo ra quá trình phát lân quang.

Trên hình 8.2 chỉ ra giản đồ mức năng lượng của các phân tử.

https://tieulun.hopto.org



Hình 8.2. **Giản đồ năng lượng của hệ phát quang**

Hình 8.2 là giản đồ mức năng lượng của các phân tử phát quang. Đường đậm nét phía dưới là trạng thái cơ bản năng lượng của phân tử, tương ứng với trạng thái đơn, được kí hiệu là S_0. Đường đậm nét phía trên là trạng thái kích thích năng lượng của phân tử tương ứng với các trạng thái S_1, S_2 và trạng thái bức xạ T_1. Các vạch mỏng ở phía dưới và phía trên (/) tương ứng với sự hồi phục dao động.

Sơ đồ chỉ ra phân tử bị kích thích có thể hấp thụ năng lượng của hai dải bức xạ λ_1 và λ_2 ứng với bước chuyển $S_0 \rightarrow S_1$ và $S_0 \rightarrow S_2$, sau đó xảy ra các quá trình hồi phục dao động về trạng thái S_1, rồi phát huỳnh quang bức xạ λ_3 trở về trạng thái cơ bản. Bên cạnh đó, có thể xảy ra quá trình giao nhau giữa trạng

https://tieulun.hopto.org

thái bị kích thích đơn và trạng thái kích thích ba ($S_1 \rightarrow T_1$), rồi sau đó trở lại trạng thái cơ bản phát lân quang bức xạ λ_4, tuy nhiên quá trình này có xác suất xảy ra thấp.

Tốc độ của photon bức xạ bị hấp thụ rất nhanh, khoảng 10^{-15} giây, còn sự phát xạ huỳnh quang xảy ra với tốc độ chậm hơn.

Do tốc độ trung bình của bước chuyển $T_1 \rightarrow S_0$ nhỏ hơn $S_1 \rightarrow S_0$ nên sự phát lân quang có thời gian sống từ $10^{-4} \rightarrow 10$ giây hoặc dài hơn.

1.2. Hiệu suất lượng tử và cường độ bức xạ huỳnh quang

– *Hiệu suất lượng tử huỳnh quang* Φ_F là tỉ số giữa số phân tử phát huỳnh quang và tổng số phân tử bị kích thích:

$$\Phi_F = \frac{\text{Số phân tử phát huỳnh quang}}{\text{Tổng số phân tử bị kích thích}}$$

– *Định luật huỳnh quang định lượng*

Trong mục 2.5 chương 3, ta đã thiết lập phương trình của phép đo phổ huỳnh quang định lượng:

$$I_{hq} = 2,303K.I_o.\varepsilon lC \qquad (8.1)$$

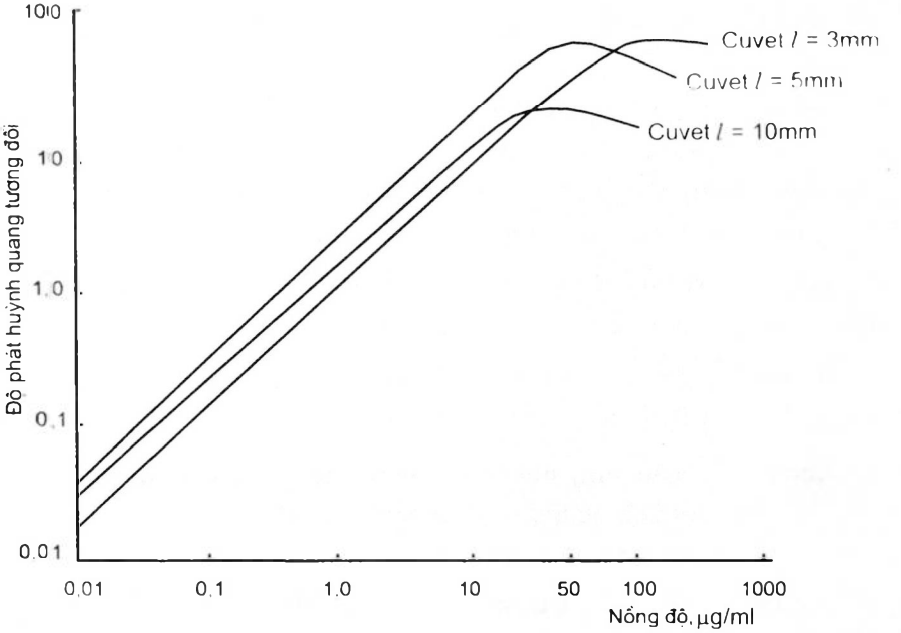
Mặt khác: $$I_{hq} = \Phi_F.I_o.\varepsilon lC \qquad (8.2)$$

Phương trình (8.2) chỉ cho I_{hq} tuyến tính với nồng độ C của dung dịch chất phát huỳnh quang khi: $\varepsilon lC < 0,01$.

Khi $\varepsilon lC > 0,05$ thì phương trình (8.2) có sai số $\approx 2,5\%$.

Hình 8.3 cho đường cong phân tích huỳnh quang của quinin sunfat đo trong cuvet có chiều dày khác nhau.

https://tieulun.hopto.org



Hình 8.3. **Đường cong phân tích huỳnh quang của quinin sunfat trong cuvet có chiều dày khác nhau.**

1.3. Sự liên quan giữa cấu tạo phân tử và sự phát huỳnh quang

Nghiên cứu phổ huỳnh quang người ta thấy:

– Bước chuyển $\sigma^* \rightarrow \sigma$ hiếm thấy vì bước chuyển này ứng với nguồn năng lượng lớn khoảng 600kJ/mol có thể phá vỡ một số liên kết trong phân tử.

– Bước chuyển electron quan trọng trong huỳnh quang là $\pi^* \rightarrow \pi$ và $\pi^* \rightarrow n$, trong đó bước chuyển $\pi^* \rightarrow \pi$ có hệ số hấp thụ phân tử mol lớn hơn bước chuyển $\pi^* \rightarrow n$ từ 100 đến 1000 lần. Thời gian sống ứng với bước chuyển $\pi^* \rightarrow \pi$ ngắn hơn (10^{-7}

https://tieulun.hopto.org

đến 10^{-9}s) so với thời gian sống của bước chuyển $\pi^* \rightarrow n$ (10^{-5} đến 10^{-7}s).

Dung môi có ảnh hưởng mạnh đến sự phát huỳnh quang của chất vì dung môi có khả năng tạo ra lực Van der Waals mạnh với trạng thái kích thích, kéo dài thời gian sống của sự va chạm và làm thuận lợi cho quá trình khử hoạt.

Giá trị pH của dung dịch, có trường hợp cũng ảnh hưởng đến sự phát huỳnh quang của phân tử.

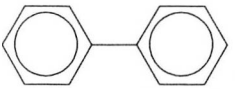
Trong bảng 8.1 có sự liên quan giữa hiệu ứng nhóm thế và cường độ phát huỳnh quang của benzen thế.

Bảng 8.1. Hiệu ứng nhóm thế liên quan đến cường độ phát huỳnh quang của benzen thế [14]

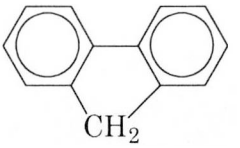
Chất	Công thức	λ_{hq}, nm	Cường độ huỳnh quang tương đối
Benzen	C_6H_6	270 – 310	10
Toluen	$C_6H_5CH_3$	270 – 320	17
Propyl benzen	$C_6H_5C_3H_7$	270 – 320	17
Florobenzen	C_6H_5F	270 – 320	10
Clorobenzen	C_6H_5Cl	275 – 345	7
Bromobenzen	C_6H_5Br	290 – 380	5
Iodobenzen	C_6H_5I	–	0
Phenol	C_6H_5OH	285 – 365	18
Ion phenolat	$C_6H_5O^-$	310 – 400	10
Anisol	$C_6H_5OCH_3$	285 – 345	20
Anilin	$C_6H_5NH_2$	310 – 405	20
Ion anilin	$C_6H_5NH_3$	–	0
Axit benzoic	C_6H_5COOH	310 – 390	3
Benzonitril	C_6H_5CN	280 – 360	20
Nitrobenzen	$C_6H_5NO_2$	–	0

https://tieulun.hopto.org

– Các phân tử có cấu tạo cứng nhắc có khả năng phát huỳnh quang cao hơn. Ví dụ, phân tử floren (hiệu suất lượng tử cao hơn 1,0) so với phân tử biphenyl (hiệu suất lượng tử 0,2).



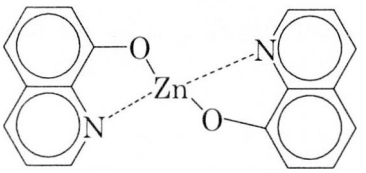
Biphenyl

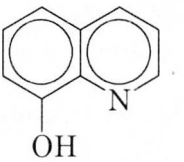


Floren

– Các hợp chất phức chelat có cấu tạo cứng nhắc nên cường độ phát huỳnh quang tăng lên so với phân tử chưa tạo phức.

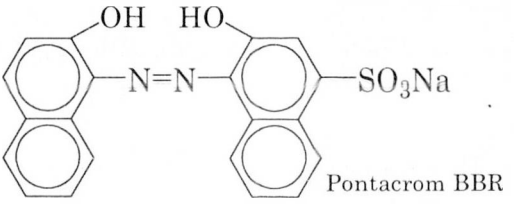
Ví dụ: Phân tử 8-oxiquinolin có cường độ phát huỳnh quang nhỏ hơn phức của ion Zn^{2+} với thuốc thử này do có cấu tạo cứng nhắc:





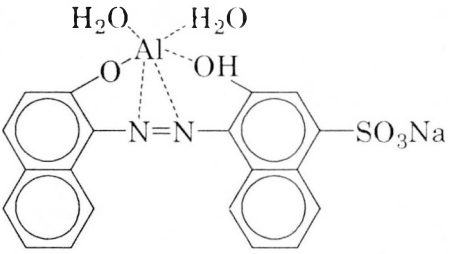
8-Oxiquinolin

Tương tự, pontacrom BBR là loại thuốc nhuộm không phát huỳnh quang nhưng phức chelat của nó với Al^{3+} thì phát huỳnh quang màu đỏ ở pH = 4,50.



Pontacrom BBR

https://tieulun.hopto.org



Chelat của Al^{3+} với pontacrom BBR

1.4. Các yếu tố khác ảnh hưởng đến sự phát huỳnh quang

1.4.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Hiệu suất lượng tử của sự phát huỳnh quang bị giảm khi nhiệt độ tăng, vì khi nhiệt độ tăng thì tần số va chạm tăng làm cho khả năng khử hoạt qua sự biến chuyển ngoài thuận lợi hơn. Do đó, người ta thường tiến hành phương pháp huỳnh quang ở nhiệt độ thường (thậm chí, có trường hợp phải hạ nhiệt độ) để tăng cường độ phát huỳnh quang.

1.4.2. Ảnh hưởng của dung môi

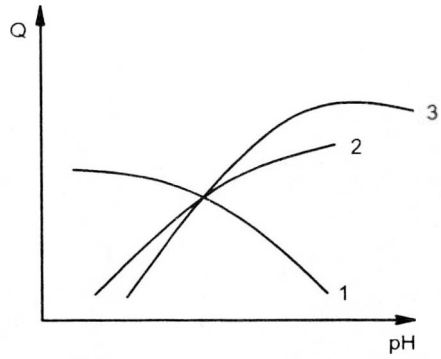
Các dung môi chứa ion kim loại nặng làm giảm sự phát huỳnh quang của phân tử. Hiệu ứng tương tự cũng gặp khi có nguyên tử nặng thế vào các phân tử phát huỳnh quang vì sự tương tác spin – obitan làm tăng tốc độ hình thành trạng thái triplet và làm giảm sự phát huỳnh quang.

1.4.3. Ảnh hưởng của pH

Các hợp chất hữu cơ và phức chelat thường chứa các nhóm chức axit hay bazơ có cấu tạo thay đổi trong môi trường axit hay bazơ khác nhau nên sự phát huỳnh quang của chúng thường phụ thuộc vào pH của môi trường cả về bước sóng lẫn cường độ phát huỳnh quang.

https://tieulun.hopto.org

Sự phụ thuộc hiệu suất huỳnh quang vào pH của dung dịch thường không tuân theo quy luật chung. Trên hình 8.4 cho thấy sự phụ thuộc này có ba dạng 1, 2, 3.



***Hình 8.4.* Sự phụ thuộc hiệu suất huỳnh quang (Q) vào pH của dung dịch.**

1.4.4. Ảnh hưởng của oxi không hoà tan

Oxi không hoà tan thường làm giảm cường độ phát huỳnh quang trong dung dịch. Hiệu ứng này có thể do sự oxi hoá cảm ứng quang hoá của vật phát huỳnh quang hoặc do tính thuận từ của oxi phân tử đã chuyển hoá phân tử kích thích sang trạng thái ba.

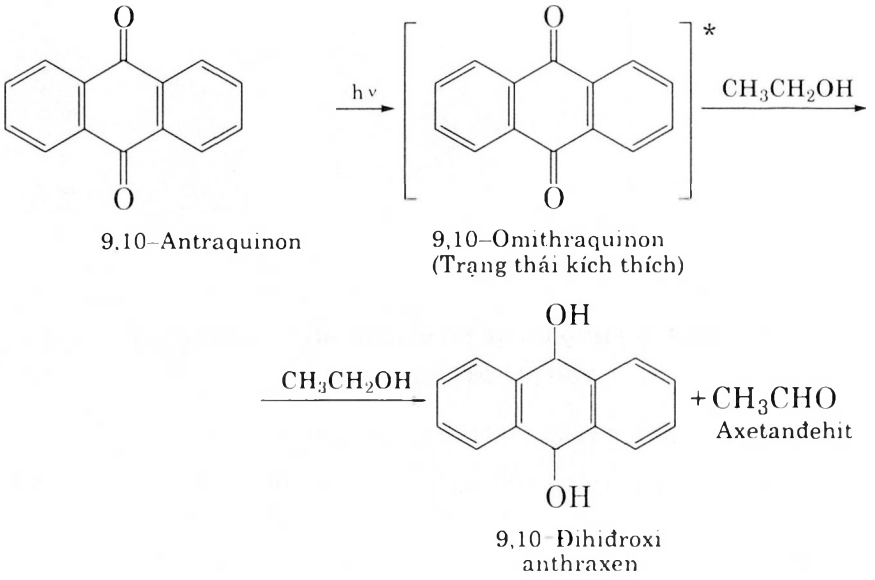
1.4.5. Phản ứng hoá học ở trạng thái kích thích

Phản ứng hoá học của phân tử ở trạng thái kích thích là phản ứng cạnh tranh với phản ứng phát quang.

Ví dụ: 9,10–Antraquinon, ở trạng thái cơ bản hoà tan trong ancol, hoàn toàn bền vững không có phản ứng. Nhưng khi hấp thụ bức xạ nó chuyển thành trạng thái kích thích đầu tiên, ở trạng thái đơn, sau sang trạng thái ba. Mặc dù có thể phát quang nhưng lại phản ứng với ancol, chiếm nguyên tử hiđro

https://tieulun.hopto.org

của ancol biến ancol thành anđehit, còn nó trở thành 9, 10–đihiđroxian thraxen là chất phát huỳnh quang và dập tắt sự phát lân quang.



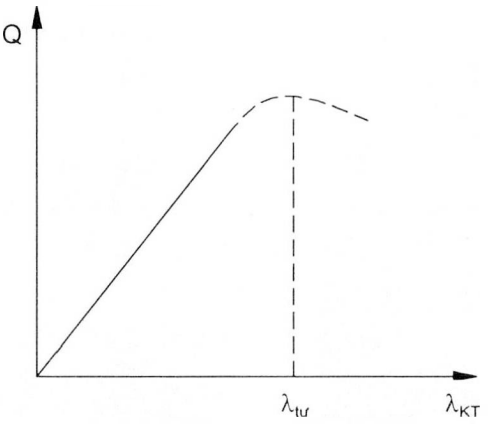
1.4.6. Ảnh hưởng của hiệu suất huỳnh quang phụ thuộc vào bước sóng của bức xạ kích thích

Trong phép đo phổ huỳnh quang, người ta thường dùng bộ phận tạo bức xạ điện từ đơn sắc (monochromator) để chọn bước sóng của bức xạ điện từ kích thích thích hợp ($\lambda_{tối\ ưu} - \lambda_{TH}$). Khi bước sóng của bức xạ điện từ kích thích $\lambda > \lambda_{TH}$ thường làm cho hiệu suất huỳnh quang (Q) giảm nhanh (hình 8.5).

Điều này có thể giải thích như sau: Khi tăng λ_{KT} thì năng lượng của bức xạ điện từ giảm và không đủ kích thích để

https://tieulun.hopto.org

chuyển các electron từ trạng thái cơ bản lên các mức kích thích cần thiết để có phổ huỳnh quang với cường độ mạnh.



Hình 8.5. **Sự phụ thuộc giữa hiệu suất huỳnh quang (Q) vào bước sóng của bức xạ kích thích.**

1.4.7. Ảnh hưởng của nồng độ chất phát quang

Thường thì khi tăng nồng độ chất phát quang đến một nồng độ xác định (C_{TU}) thì hiệu suất huỳnh quang tăng với C. Tuy nhiên, đến một giá trị giới hạn (C_{TU}), sau đó tiếp tục tăng C thì hiệu suất lại giảm. Đối với mỗi chất ta phải chọn bằng thực nghiệm khoảng nồng độ ΔC có sự phụ thuộc tuyến tính giữa $I_{hq} = f(C)$ và sử dụng sự phụ thuộc này cho phương trình đường chuẩn hay phương pháp thêm.

1.4.8. Ảnh hưởng của chất ngoại lai

Các chất lạ có mặt trong dung dịch (như các chất kim loại nặng) thường làm giảm cường độ huỳnh quang (hiện tượng tắt huỳnh quang).

https://tieulun.hopto.org

1.5. Các ưu điểm cơ bản của phép đo phổ huỳnh quang

Phép đo phổ huỳnh quang phân tử có 3 ưu điểm quan trọng sau:

– Phổ huỳnh quang cho phép xác định chất với độ nhạy cao (thường cao hơn phép đo quang UV–VIS khoảng 10 – 1000 lần).

Điều này cho phép dùng phương pháp này để xác định hàm lượng nhỏ, vết và siêu vết của các chất.

– Phương pháp có độ chọn lọc cao, vì không phải hợp chất nào có khả năng hấp thụ ánh sáng đều có khả năng phát huỳnh quang, mà chỉ có một số ít chất có khả năng này.

– Khoảng nồng độ tuyến tính giữa $I_{hq} = f(C)$ thường rộng hơn khoảng này trong phép đo trắc quang $A = f(C)$.

2. Kĩ thuật thực nghiệm

2.1. Nguyên lí cấu tạo huỳnh quang kế

Phổ kế huỳnh quang phân tử gồm các bộ phận chính sau:

– Nguồn bức xạ điện từ.

– Bộ đơn sắc (kính lọc).

– Mẫu đo.

– Bộ đơn sắc (kính lọc).

– Detector.

– Ghi tín hiệu.

Trên hình 8.6 có dẫn ra sơ đồ khối của thiết bị đo huỳnh quang:

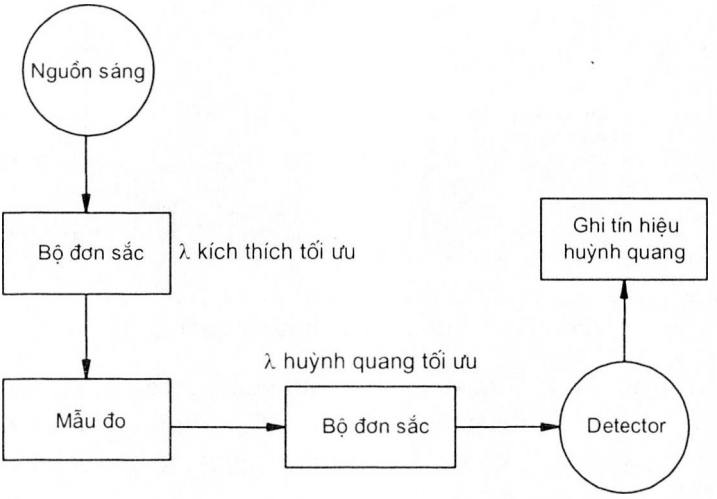
– *Nguồn sáng:* Dùng cho huỳnh quang kế hay phổ kế huỳnh quang có cường độ mạnh hơn phổ kế hấp thụ, đó thường là đèn hồ quang thủy ngân hay xenon.

– *Bộ phận chọn ánh sáng:* Kính lọc hấp thụ và kính lọc giao thoa được sử dụng cho huỳnh quang kế, còn phổ kế huỳnh quang thường dùng cách tử.

https://tieulun.hopto.org

– *Detector*: Bức xạ huỳnh quang cường độ yếu cần detector có độ nhạy cao, nên thường dùng ống nhân quang.

– *Cuvet mẫu*: Cuvet hình trụ tròn hoặc hình trụ chữ nhật từ thủy tinh hoặc silic oxit.

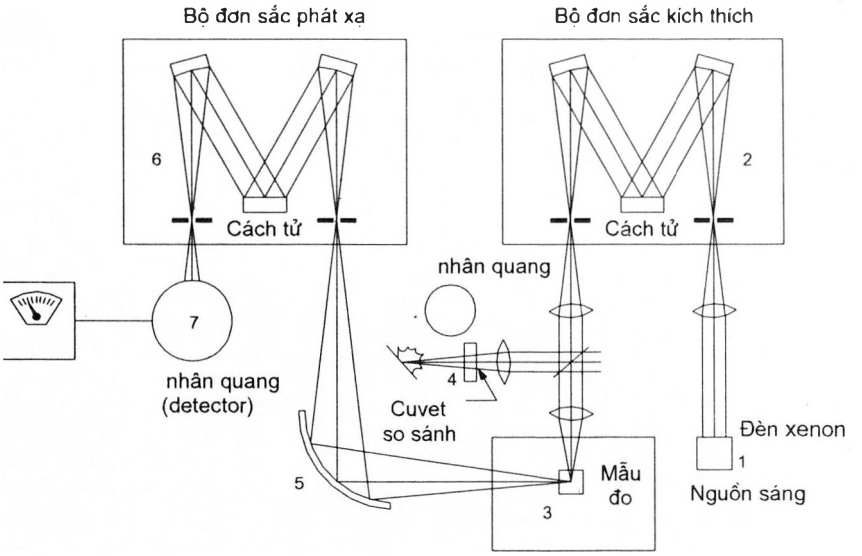


***Hình 8.6.* Sơ đồ khối thiết bị đo huỳnh quang (quang kế).**

2.2. Nguyên lí hoạt động của phổ kế huỳnh quang

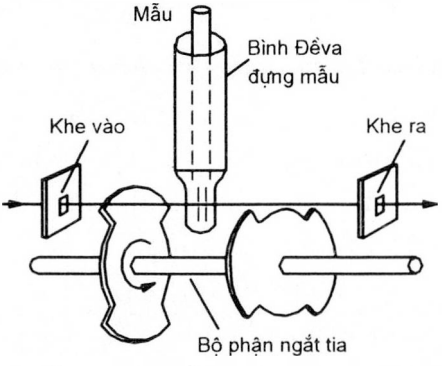
Bức xạ phát ra từ nguồn sáng đèn (1) đi qua bộ phận đơn sắc kích thích (2) đến mẫu đo (3) phát ra bức xạ huỳnh quang. Trên đường đi, một phần ánh sáng đi qua cuvet so sánh (4). Chùm bức xạ huỳnh quang này qua gương cầu lõm (5) đi đến bộ đơn sắc phát xạ (6), sau đó đi đến ống nhân quang (7) (detector) rồi sang bộ phận đọc tín hiệu và ghi phổ huỳnh quang (8) (hình 8.7).

https://tieulun.hopto.org



***Hình 8.7.* Sơ đồ phổ kế huỳnh quang.**

Trên hình 8.8 chỉ ra sơ đồ cấu tạo của bộ phận đặt vào phổ kế huỳnh quang để đo phổ lân quang. Bộ phận ngắt tia nhằm chặn lại tia vào một khoảng thời gian ngắn để cho bức xạ lân quang từ mẫu đi qua detector.



***Hình 8.8.* Bộ phận bổ sung để đo quang phổ lân quang.**

https://tieulun.hopto.org

3. Tiêu chuẩn đánh giá độ nhạy của phản ứng huỳnh quang

Trong phát quang trắc quang, đại lượng hệ số hấp thụ mol phân tử (ε) được coi là tiêu chuẩn quan trọng nhất để đánh giá độ nhạy của phản ứng định lượng trắc quang. ε đặc trưng cho bản chất của chất hấp thụ, nó không phụ thuộc vào máy đo, thể tích, bề dày của dung dịch.

Phân tích huỳnh quang dựa trên cơ sở chuyển cấu tử cần xác định thành một hợp chất (thường là phức chất), sau đó chuyển hợp chất thu được sang trạng thái kích thích bằng một dòng sáng có bước sóng xác định. Khi đó, một phần ánh sáng hấp thụ được biến thành dạng nhiệt, còn một phần biến thành ánh sáng huỳnh quang. Độ nhạy của phản ứng càng lớn khi hợp chất nghiên cứu hấp thụ ánh sáng kích thích càng mạnh và chuyển phần ánh sáng hấp thụ đó thành ánh sáng huỳnh quang càng nhiều. Như vậy độ nhạy của phản ứng huỳnh quang do 2 yếu tố quyết định: độ nhạy hấp thụ ánh sáng của chất huỳnh quang (được đặc trưng bằng ε_{ht}) và khả năng chuyển hoá số lượng tử hấp thụ thành số lượng tử huỳnh quang càng nhiều càng tốt (Khả năng này được đặc trưng bằng hiệu suất lượng tử Q).

Do vậy, tiêu chuẩn để đánh giá độ nhạy của phản ứng huỳnh quang đó là S:

$$S = \varepsilon_{ht}.Q \qquad (8.3)$$

Ngoài ra, một số yếu tố khác như: dung môi, pH của môi trường, nhiệt độ, sự có mặt các chất lạ trong dung dịch, v.v... cũng ảnh hưởng đến độ nhạy của phản ứng huỳnh quang.

https://tieulun.hopto.org

4. Ứng dụng của phép đo phổ huỳnh quang

Phân tích huỳnh quang thường được dùng để:

4.1. Xác định định tính (nhận biết chất) dựa vào dạng phổ và bước sóng, tần số đặc trưng của bức xạ huỳnh quang.

4.2. Xác định định lượng, đặc biệt hàm lượng nhỏ, hàm lượng vết (do phương pháp có độ nhạy, độ chọn lọc cao).

4.3. Xác định cấu trúc phân tử (cùng với các phương pháp đo phổ khác như UV–VIS, IR, Raman, MS, NMR, ESP, v.v...

4.4. Phân tích huỳnh quang các hợp chất vô cơ

Phân tích huỳnh quang các chất vô cơ dựa trên việc tạo ra các phức chelat của ion kim loại với các thuốc thử hữu cơ rồi đo cường độ phát huỳnh quang của chúng.

$$I_{hq} = K.C \qquad (8.4)$$

Trong bảng 8.2 có đưa ra giới hạn xác định theo phương pháp phân tích huỳnh quang của một số nguyên tố.

Bảng 8.2. Giới hạn xác định theo phương pháp phân tích huỳnh quang của một số nguyên tố [14]

Nguyên tố	Thuốc thử	Giới hạn xác định µg/ml
Ag	2,3-Naphtotriazol	0,02
	Eosin + 1,10-phenantrolin	0,004
	Axit 8-hiđroxiquinolin-5-sunfonic	0,01
Al	Axit 3-hiđroxinaphtoic	0,0002
	Salixiliden-*o*-aminophenol	0,0003
	Morin	0,0002
	Mođam xanh 9	0,0005

https://tieulun.hopto.org

Nguyên tố	Thuốc thử	Giới hạn xác định µg/ml
Au	Rođamin B	0,05
B	Benzoin	0,01
	Quinizarin	0,01
	Đibanzoilmetan	0,0005
	Axit axetylsalixilic	0,01
Be	Axit 3-hiđroxi-2-naphtoic	0,0002
	Morin	0,00004
	3-Hiđroxiquinađin	0,001
Ca	8-Quinolin hiđroazon của 8-hiđroxiquinanđehit	0,02
Cu	Axit benzamit (*p* - dimetylbenziliden) axetic	0,0002
	2-Amino-1-propen	0,01
	Thiamin	3,0
	Salixinalazin	0,05
Eu	Thenoyltrifloaxeton	0,01
	Natri vonframat	0,005
F	Phức Al của alizarin Garnet R	0,001
Fe	Stibeson + H_2O_2	0,001
	Luminol + H_2O_2	0,0008
Hg	Rođamin B	0,002
In	2,2-Piriđinbenzimidazol	0,1
	Rođamin S	0,5
	8-Hiđroxiquinolin	0,04

https://tieulun.hopto.org

Nguyên tố	Thuốc thử	Giới hạn xác định µg/ml
Mg	N, N' -Bissalixiliđen etylenđiamin N, N' -Bissalixiliđen-2,3-điaminbenzofuran	0,00001 0,002
Mn	8-Hiđroxiquinolin	0,002
N	Resoximol + H_2SO_4	0,3
Ni	Al-1-(2-pyricdilazo)-2-naphtol	0,0006
O (O_2)	Tripaflavin	0,0001
Pb	Morin	5,00
Pr	Thenoyltrifloaxeton Canxi vonframat	100 0,5
Ru	S-Metyl-1,10-phenantrolin	1,0
S (H_2S)	Florexen	0,0002
Sb	Luminol Rođamin 6 B	0,05 0,1
Sc	2, 3-Điaminobenziđin 2,3-Điaminnaphtalen	0,01 0,005
Si	Benzoin	0,08
Sm	Thenoyltrifloaxeton Canxi vonframat	2,00 0,1
Sn	Flavanol	0,1
Tb	Natri vonframat EDTA + axit sunfosalixilic	0,1 0,006
Te	Butylrođamin B	0,2
U	Morin Rođamin B	0,5 0,01

https://tieulun.hopto.org

Nguyên tố	Thuốc thử	Giới hạn xác định µg/ml
V	Resoxinol	2,0
W	Axit caminic	0,04
Y	5,7-Đibromohiđroquinolin	0,1
	8 - Hiđroxiquinolin	0,02
Zn	2, 2' -Piridinben zimiđazol	0,1
	P - Tosylaminoquinol	0,02
	2, 2' -Metylenbibenzotiazol	0,002
	Picolinanđehit-2-quinolin-hitrazon	0,03
	Benzothiazonmetan	0,002
Zr	Morin	0,02

4.5. Các chất chỉ thị huỳnh quang ứng dụng trong phương pháp chuẩn độ axit - bazơ

Phép chuẩn độ các axit, bazơ dùng chỉ thị huỳnh quang (có vùng pH hẹp, màu chuyển rõ) cho phép tăng độ nhạy, độ chính xác các phép chuẩn độ theo phương pháp trung hoà (bảng 8.3).

Bảng 8.3. Chỉ thị huỳnh quang trong phương pháp trung hoà

Chất chỉ thị	pH chuyển màu	Biến đổi màu sắc
Chất chỉ thị một màu		
β-Naphtylamin	2,8 - 4,4	Không màu - Tím
Erytiozin	4,0 - 4,5	Không màu - Lục
Quinin (khoảng chuyển màu thứ hai)	9,5 - 10,0	Tím - Không màu
Chất chỉ thị 2 màu		
Acriđđin	4,8 - 5,0	Lục - Hoa cà
Axit 1,5-naphtylamin sunfonic	12,0 - 13,0	Chàm - Lục

https://tieulun.hopto.org

Các chất chỉ thị huỳnh quang còn được dùng trong các phép chuẩn độ oxi hoá khử kết tủa và chuẩn độ complexon.

4.6. Chuẩn độ huỳnh quang

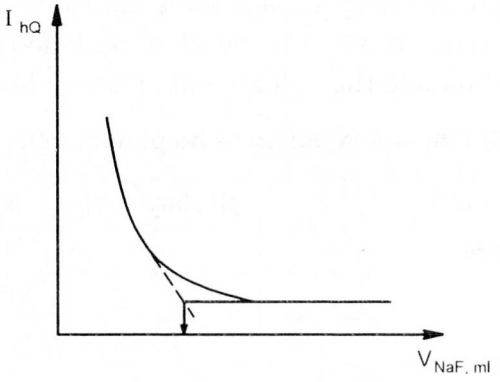
Tương tự chuẩn độ trắc quang (chỉ khác trong phép chuẩn độ huỳnh quang ta xây dựng sự phụ thuộc $I_{hq} = f(V_{TC})$).

Ví dụ, hợp chất $Zr(C_{15}H_9O_7)_3^+$ phát huỳnh quang mạnh, ta chuẩn độ hợp chất này bằng dung dịch NaF (theo cách giảm cường độ $C_{15}H_9O_7^-$ phát huỳnh quang yếu.

Phản ứng chuẩn độ xảy ra như sau:

$$Zr(C_{15}H_9O_7)_3^+ + 6F^- \rightleftharpoons ZrF_6^{3-} + 3C_{15}H_9O_7^-$$

Phát huỳnh quang mạnh — Không màu — Phát huỳnh quang yếu



Hình 8.9. **Chuẩn độ huỳnh quang theo sự phân hủy phức**

Phép chuẩn độ huỳnh quang cho phép xác định nồng độ một cách chính xác, xác định được nồng độ khá nhỏ, độ nhạy, độ chọn lọc cao.

https://tieulun.hopto.org

4.7. Phân tích huỳnh quang các hợp chất hữu cơ

Phân tích huỳnh quang được ứng dụng để phân tích các hợp chất hữu cơ, các enzim, các loại thuốc, vitamin, các hợp chất thiên nhiên, dược phẩm (do độ nhạy, độ chọn lọc của phương pháp rất cao).

Phương pháp này được ứng dụng để phát hiện các vết nứt siêu nhỏ của các chi tiết máy, phát hiện các chất ma túy gây bệnh ảo giác (như dietylamit của axit lizerginic), xác định ô nhiễm của không khí (chất benzprin), xác định các lượng vết kim loại, v.v...

5. Giới thiệu về sự phát quang hoá học [32]

Sự phát quang hoá học xuất hiện trong các phản ứng hoá học khi một sản phẩm phản ứng nằm ở trạng thái kích thích tự phát ra năng lượng dạng bức xạ trở về trạng thái cơ bản.

Hiện nay, người ta đã sản xuất được loại quang kế phát quang hoá học.

Phát quang hoá học có độ nhạy cao. Giới hạn phát hiện nằm trong giới hạn từ phần triệu đến phần tỉ.

Phương pháp phân tích phát quang hoá học được ứng dụng thuận lợi để xác định các khí gây ô nhiễm trong không khí như ozon, nitơ oxit, hợp chất sunfua, v.v...

Một số chất hữu cơ như naphtol, benzen, axit amin, thuốc trừ sâu,... có gây hiệu ứng xúc tác hay kìm hãm phản ứng của luminol với H_2O_2, có thể xác định theo phương pháp phân tích phát quang hoá học.

Phương pháp xúc tác hoá phát quang cho phép xác định được lượng nhỏ của các nguyên tố, các hợp chất vô cơ, hữu cơ theo các hướng sau:

– Định lượng những chất mà chất đó là xúc tác của hệ phản ứng hoá phát quang (như Cu, Co, Pd...).

https://tieulun.hopto.org

– Định lượng những chất nằm dưới dạng hợp chất kích hoạt có tác dụng xúc tác cho hệ các phản ứng phát quang (như hemoglobin, phức của sắt, mangan với trietylenamin, muối sipphơ...).

– Định lượng trực tiếp những cấu tử tham gia vào phản ứng hoá phát quang (như các chất oxi hoá H_2O_2, HXO...).

– Định lượng những chất dựa theo hiệu ứng tắt bức xạ (như Zr, V, Th, Xe...).

Độ nhạy của phép phân tích có thể đạt đến $10^{-7} - 10^{-11}$ gam chất cần xác định trong 1ml dung dịch, phương pháp thực hiện được đơn giản.

https://tieulun.hopto.org

Chương 9

PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN

Các phương pháp đo phổ tiếp theo là: phép đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), phép đo phổ cộng hưởng spin electron (ESR), phổ khối lượng (MS) và phương pháp kích hoạt phóng xạ (RAS) là các phương pháp phân tích vật lí ứng dụng có hiệu quả cao trong Hoá học hiện đại để xác định định tính, xác định định lượng và xác định cấu trúc.

Trước khi xem xét các phép đo phổ này, ta xem xét sự phân loại và những ưu việt của các phương pháp phân tích vật lí ứng dụng trong hoá học.

1. Phân loại các phương pháp vật lí ứng dụng trong hoá học

Các phương pháp phân tích vật lí dùng trong hoá học nhằm các mục đích phân tích định tính, định lượng, xác định cấu trúc rất đa dạng và phong phú.

Chúng được phân loại thành 3 nhóm lớn:

– Nhóm các phương pháp phân tích quang phổ.

– Nhóm các phương pháp vật lí hạt nhân.

– Nhóm các phương pháp hoá phóng xạ và các phương pháp dựa trên sự tán sắc và bức xạ.

https://tieulun.hopto.org

2. Những ưu việt của các phương pháp phân tích vật lí dùng trong hoá học

So với các phương pháp hoá học cổ điển, các phương pháp phân tích vật lí dùng trong hoá học có nhiều ưu điểm nổi trội. Các ưu việt này cho phép rút ngắn thời gian phân tích, tăng nhiều chỉ tiêu quan trọng của phép phân tích như tăng độ nhạy (giảm độ phát hiện), tăng độ chọn lọc (giảm công đoạn tách, phân chia, làm giàu), tăng độ đúng, độ tin cậy, v.v...

Những ưu điểm của các phương pháp phân tích vật lí dùng trong hoá học:

2.1. Độ lặp cao, kết quả ổn định.

2.2. Độ chính xác, độ tin cậy cao. Kết quả khách quan.

2.3. Độ chọn lọc cao. Nhiều phép phân tích không cần phải tách trước các cấu tử cản trở, tạp chất trong mẫu (ví dụ, phép đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), huỳnh quang nguyên tử (AFS), v.v...

2.4. Độ nhạy cao (độ phát hiện thấp) cho phép xác định hàm lượng nhỏ, hàm lượng vết các chất.

2.5. Độ đúng tốt. Do có độ nhạy, độ chọn lọc, độ tin cậy cao, các kết quả lại được xử lí thống kê toán học, nên giá trị thực nghiệm nhận được rất gần với giá trị thực của chất cần phân tích.

2.6. Phân tích nhanh. Thời gian phân tích thường chỉ dao động từ $1 \rightarrow 10$ phút cho một phép phân tích.

Điều này cho phép không chỉ giảm thời gian phân tích mà còn giảm công sức, tiết kiệm được hoá chất, giảm giá thành, tăng chất lượng phân tích.

2.7. Dễ tự động hoá. Các phương pháp phân tích vật lí đáp ứng dễ dàng các nhu cầu của phép phân tích tự động hoá từ

https://tieulun.hopto.org

khâu đưa mẫu vào hệ, ghi đo tín hiệu, xử lí đồ thị, xử lí thống kê kết quả phân tích, v.v...

2.8. Thực hiện được dễ dàng các phương pháp tổ hợp giữa các quá trình tách, phân chia, làm giàu với quá trình xác định hàm lượng chất, ví dụ Gc – FT/IR, Gc – FT/MS, Lc – FT/IR, Lc – FT/MS, chiết – trắc quang (huỳnh quang, cực phổ AAS, AFS, AES), v.v...

2.9. Cho phép thực hiện các phép phân tích hiện đại như:

– Phép phân tích từ xa.

– Phép phân tích điểm (trên một tiết diện vô cùng nhỏ).

– Phép phân tích không phá mẫu (chính xác là phá một lượng mẫu không đáng kể).

2.10. Cho phép phân tích đồng thời nhiều nguyên tố trong một dung dịch phân tích (ví dụ AAS, AES, AFS, v.v...).

2.11. Sử dụng một lượng mẫu rất nhỏ. Điều này đặc biệt có ý nghĩa khi mẫu rất hiếm, từ mẫu cần thực hiện nhiều phép phân tích để có nhiều thông tin quý giá, v.v...

Sau đây sẽ xem xét 4 phương pháp trong các phương pháp phân tích vật lí ứng dụng trong hoá học: phép đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), phép đo phổ cộng hưởng spin electron (ESR), phổ khối lượng (MS), phổ kích hoạt phóng xạ (RAS).

3. Cơ sở lí thuyết của phép đo phổ NMR [6; 14]

Phép đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) là một trong các phương pháp phân tích vật lí được ứng dụng có hiệu quả cao trong phân tích hoá học để xác định định tính, nhận biết chất, xác định định lượng và xác định cấu trúc các hợp chất vô cơ, hữu cơ, phức chất trong nhiều đối tượng phân tích khác nhau.

https://tieulun.hopto.org

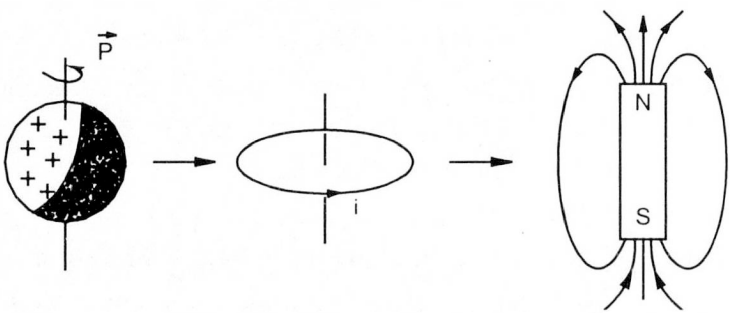
3.1. Tính chất từ của hạt nhân

Theo thuyết cấu tạo nguyên tử, nguyên tử được cấu tạo từ hạt nhân nguyên tử tích điện dương và các lớp vỏ electron quay quanh hạt nhân tích điện âm. Hạt nhân nguyên tử (số thứ tự Z, khối lượng nguyên tử A), có Z proton và (A – Z) nơtron.

Do nguyên tử trung hoà điện nên các lớp vỏ electron cũng có Z electron.

Hạt nhân không bao giờ đứng yên mà luôn quay quanh trục của nó nên sinh ra một momen động lượng (còn gọi là momen spin hạt nhân) $\vec{P}$.

Khi hạt nhân nguyên tử quay quanh trục của nó thì điện tích hạt nhân sẽ chuyển động trên một vòng tròn quanh trục quay làm xuất hiện một dòng điện vòng i (hình 9.1).



***Hình 9.1.* Sơ đồ momen spin hạt nhân**

Theo Điện từ học, mỗi một dòng điện bao giờ cũng sản sinh ra một từ trường, nên khi hạt nhân quay sẽ xuất hiện một từ trường và hạt nhân sẽ trở thành một nam châm vĩnh cửu (hình 9.1).

Từ tính này của hạt nhân được biểu thị định lượng qua momen từ lưỡng cực từ $\vec{\mu}$. Nếu một hạt nhân nguyên tử có một momen spin hạt nhân $\vec{P}$ thì cũng có một momen từ hạt nhân $\vec{\mu}$. Giữa momen từ $\vec{\mu}$ và momen spin hạt nhân $\vec{P}$ có mối liên hệ với nhau qua hệ thức:

https://tieulun.hopto.org

$$\vec{\mu} = \gamma.\vec{P} \qquad (9.1)$$

Trong đó:

$\vec{\mu}$ là momen từ hạt nhân có giá trị tuyệt đối là μ;

$\vec{P}$ là momen spin hạt nhân có giá trị tuyệt đối là P;

γ là hằng số tỉ lệ gyromagnetic (hằng số tỉ lệ từ hồi chuyển). Giá trị γ đặc trưng cho từng loại hạt nhân.

Khi $\gamma > 0$ thì 2 vectơ $\vec{\mu}$ và $\vec{P}$ cùng hướng với nhau. Một số hạt nhân có từ tính như ^{13}C, ^{14}N, ^{1}H, ^{15}N, ^{19}F, ^{31}P, ^{11}B, v.v... có từ tính, trong lúc đó các hạt nhân như ^{12}C, ^{16}O, ^{32}S,... không có từ tính.

3.2. Tính chất của hạt nhân từ trong từ trường ngoài

Nếu đặt một hạt nhân vào trong một từ trường ngoài (từ trường của một nam châm điện) thì có một lực làm lệch hướng từ của hạt nhân. Khuynh hướng lệch là do sự sắp xếp hướng của momen từ của hạt nhân cùng hướng với đường sức của từ trường. Tính chất này làm tách một mức năng lượng thành một số mức năng lượng khi hạt nhân từ nằm trong từ trường ngoài và kết quả làm tách một pic phổ NMR thành 2 hay nhiều pic khác nhau.

Hiện tượng này tương tự hiện tượng kim nam châm lệch theo hướng từ trường của Trái Đất.

Hạt nhân nguyên tử từ không tiếp nhận vị trí bất kì nào của từ trường bên ngoài, mà nó chỉ nhận một số khả năng điều chỉnh nhất định và do đó chỉ có một số trạng thái năng lượng tương ứng. Tính chất lượng tử hoá này cũng tương tự như sự nhảy của electron trong mẫu nguyên tử của Bohr. Hiệu số năng lượng của bước nhảy electron ở 2 quỹ đạo liền nhau ở lớp vỏ electron là:

https://tieulun.hopto.org

$$\Delta E = h\nu \qquad (9.2)$$

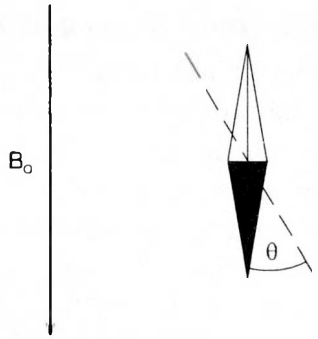
Trong đó:

ΔE là hiệu số năng lượng của hai trạng thái;

h là hằng số lượng tử Planck;

ν là tần số của bức xạ điện từ.

Nếu ta làm lệch kim nam châm một góc θ, rồi thả kim nam châm tự do, thì nó sẽ chuyển động trở về vị trí cân bằng ban đầu. Vị trí cân bằng là vị trí có mức năng lượng thấp nhất. Độ lệch càng cao (góc θ càng lớn) thì năng lượng E của kim nam châm càng lớn (hình 9.2).



Hình 9.2. **Sự lệch của kim nam châm trong từ trường ngoài $\vec{B_0}$**

$$E = \vec{B}_0.\vec{\mu} \qquad (9.3)$$

Hay $$E = -B_0.\mu.\cos\theta \qquad (9.4)$$

Trong đó:

E là năng lượng ;

B_o là cường độ của từ trường ngoài;

μ là momen từ (giá trị tuyệt đối);

θ là góc lệch của kim nam châm.

https://tieulun.hopto.org

Vì cosθ có các giá trị –1 đến +1 cho nên năng lượng E sẽ tiếp nhận các giá trị bất kì từ $+\mu B_0$ đến $-\mu B_0$.

– Đối với hạt nhân nguyên tử thì cosθ chỉ nhận được các giá trị là:

$$\cos\theta = \frac{m_I}{I} \qquad (9.5)$$

Trong đó:

I là số lượng tử của spin hạt nhân;

m_I là số lượng tử từ hạt nhân, nó không có giá trị bất kì mà nhận các giá trị $m_I = I, I-1, I-2, \ldots -I+1, -I$.

– Giữa số lượng tử spin hạt nhân và giá trị tuyệt đối của momen spin hạt nhân P liên hệ với nhau theo biểu thức:

$$P = \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \qquad (9.6)$$

Và giá trị tuyệt đối của momen từ hạt nhân μ theo hệ thức:

$$\mu = \sqrt{I(I+1)}.\gamma.\frac{h}{2\pi} \qquad (9.7)$$

Trong đó:

P là giá trị tuyệt đối của momen spin hạt nhân;

I là số lượng tử spin hạt nhân;

h là hằng số Planck;

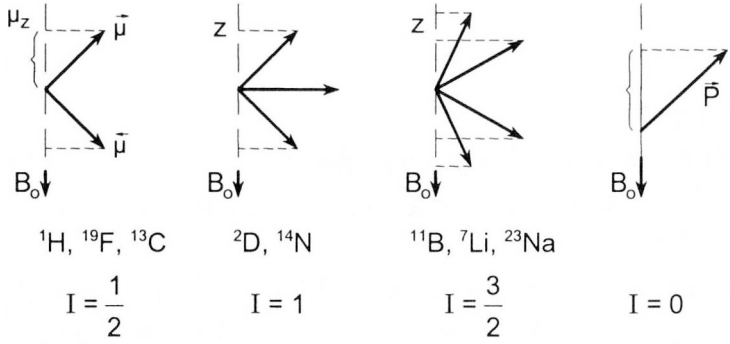
μ là giá trị tuyệt đối của momen từ.

– Mỗi hạt nhân nguyên tử sẽ có một số lượng tử spin hạt nhân I nhất định phụ thuộc vào số thứ tự nguyên tử z và số khối nguyên tử A. Cụ thể như sau:

Số khối A	Lẻ	Chẵn	Chẵn
Số thứ tự z	Chẵn hay lẻ	Chẵn	Lẻ
Số lượng tử spin I	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$	0	1, 3, 5

https://tieulun.hopto.org

Trên hình 9.3 đưa ra khả năng định hướng của momen spin hạt nhân $\vec{P}$.



Hình 9.3. **Khả năng định hướng của spin hạt nhân $\vec{P}$**

– Mỗi sự định hướng khác nhau của momen spin hạt nhân $\vec{P}$ đối với từ trường ngoài cho các giá trị khác nhau của hình chiếu của $\vec{P}$ trên trục hướng từ trường (trục hướng từ trường là hướng âm của trục z).

– Những hình chiếu khác nhau này cũng được lượng tử hoá qua số lượng tử từ hạt nhân m_I:

$$P_z = m_I \cdot \frac{h}{2\pi} \qquad (9.8)$$

Trong đó:

P_z là hình chiếu của P trên trục z;

m_I là số lượng tử từ hạt nhân.

– Số lượng tử từ hạt nhân m_I nhận các giá trị I, I – 1, I – 2,... đến –I, nghĩa là (2I + 1) khả năng định hướng khác nhau, tương ứng với số mức năng lượng được tách ra. *Ví dụ:* I = 0, 1 mức năng lượng (tức mức năng lượng không tách ra).

https://tieulun.hopto.org

$I = \frac{1}{2}$, có 2 mức năng lượng được tách ra.

I = 1, có 3 mức năng lượng được tách ra.

$I = \frac{3}{2}$, có 4 mức năng lượng được tách ra v.v...

Momen từ hạt nhân μ cũng định hướng nhất định trong từ trường B_o, đối với các đường sức của từ trường này.

Vì μ và P cùng hướng, nên từ các phương trình (9.1) và (9.8) ta có thể tìm thấy mối liên hệ:

$$\mu_z = \gamma.P_z = \gamma.m_I \frac{h}{2\pi} \qquad (9.9)$$

Ở đây μ_z là hình chiếu của momen từ hạt nhân μ trên trục z.

– Năng lượng của một hạt nhân từ trong từ trường:

$$E = -\vec{B}_o.\vec{\mu} \qquad (9.10)$$

Ta không xét đến hợp chất x, y, mà chỉ chú ý đến hợp phần z vì B_o song song với nó:

$$E = -\mu_z.B_o \qquad (9.11)$$

Do đó: $$E = -m_I \cdot \frac{h}{2\pi}\gamma.B_o \qquad (9.12)$$

Khi hạt nhân có $I = \frac{1}{2}$ thì $m_I = +\frac{1}{2}$ và $m_I = -\frac{1}{2}$. Thay 2 giá trị m_I vào (9.12) ta có:

$$E_I = -\left(+\frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}\gamma B_o$$

https://tieulun.hopto.org

$$E_2 = -\left(-\frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}\gamma B_o$$

Vậy: $$\Delta E = (E_2 - E_1) = \frac{h}{2\pi}\gamma B_o = h\nu$$

Do đó: $$\nu = \frac{1}{2\pi}\gamma B_o \qquad (9.13)$$

Trong đó: ν là tần số cộng hưởng.

Phương trình (9.3) được gọi là điều kiện cộng hưởng của hạt nhân.

Tần số cộng hưởng ν ứng với năng lượng cần thiết để kích thích các hạt nhân chuyển từ mức năng lượng thấp đến mức năng lượng cao nằm ở vùng sóng dài vô tuyến, do momen từ của mỗi hạt nhân khác nhau nên tần số bức xạ kích thích cho mỗi hạt nhân cũng khác nhau (bảng 9.1).

Bảng 9.1. Tần số cộng hưởng của một số hạt nhân

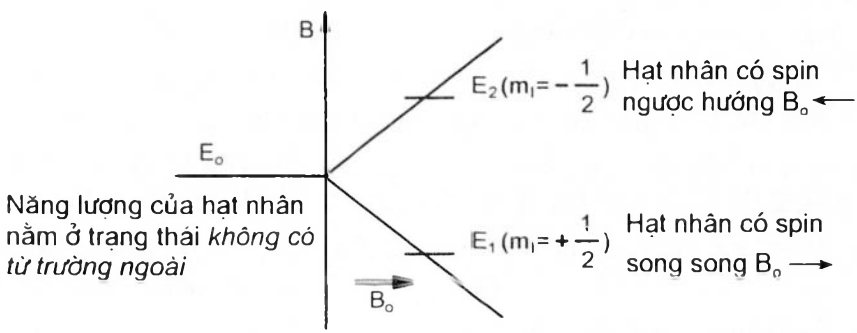
Hạt nhân từ	Từ trường B_o, G	Hằng số γ ($10^4 S^{-1}.G^{-1}$)	Tần số cộng hưởng ν_o, MHz
^1H	10,000	2675	42,5759
^1H	23,487	–	100,00
^{13}C	23,487	2672	25,145
^{19}F	23,487	2516	94,094
^{31}P	23,487	1082,9	40,481

– Sự phân bố các hạt nhân nguyên tử nằm ở 2 mức năng lượng cao và thấp không bằng nhau. Số hạt nhân nằm ở mức

https://tieulun.hopto.org

năng lượng thấp bao giờ cũng nhiều hơn ở mức năng lượng cao một ít (không đáng kể). Ví dụ, trong điều kiện nhiệt độ thường và ở trường ngoài B_o = 10.000 Gauss, thì cứ 1.000.000 hạt nhân ở mức năng lượng cao thì có 1.000.007 hạt nhân ở mức năng lượng thấp, tức 7.10^{-4}% cho sự chênh lệch này. Nhưng chính sự chênh lệch không đáng kể này đã gây ra hiện tượng cộng hưởng từ hạt nhân, tức có sự hấp thụ tần số vô tuyến phù hợp với phương trình (9.13).

Từ phương trình (9.13) ta thấy rằng: Khi đặt một hạt nhân từ có số lượng tử spin hạt nhân $I = \frac{1}{2}$ vào một từ trường ngoài B_o thì nó sẽ chiếm hai mức năng lượng khác nhau. Một số hạt nhân có spin hạt nhân song song với hướng của từ trường ngoài $B_o\left(m_I = +\frac{1}{2}\right)$ sẽ nằm ở mức năng lượng thấp, còn một số hạt nhân có spin hạt nhân ngược hướng từ trường ngoài $m_I = -1/2$ sẽ nằm ở mức năng lượng cao (hình 9.4).



Hình 9.4. **Sự tách mức năng lượng của hạt nhân trong từ trường ngoài B_o.**

https://tieulun.hopto.org

Nếu N_2 là số hạt nhân nằm ở mức năng lượng trên;

N_1 là số hạt nhân nằm ở mức năng lượng dưới thì:

$$\frac{N_2}{N_1} = 0,99999043$$

Phù hợp với phương trình phân bố thống kê Boltzman:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2 - E_1)/RT} \qquad (9.14)$$

Ở đây: E_2 và E_1 là năng lượng ở mức cao và mức thấp;

$E_2 > E_1$;

R là hằng số ;

T là nhiệt độ tuyệt đối.

Bây giờ, nếu ta cho một từ trường biến đổi B_1 (từ máy phát tần số vô tuyến) có tần số ν (phù hợp với phương trình (9.13)) tác dụng vào các phân tử này thì sẽ làm thay đổi lại sự phân bố các hạt nhân giữa 2 mức năng lượng trên. Một số hạt nhân sẽ hấp thụ năng lượng của sóng vô tuyến tần số ν và chuyển từ mức năng lượng thấp đến mức năng lượng cao và ngược lại, dẫn đến sự phân bố cân bằng ở phương trình (9.14).

Hiện tượng này gọi là hiện *tượng cộng hưởng từ hạt nhân*.

– Sự hấp thụ năng lượng trên không phải là "nằm yên", mà hệ spin hạt nhân sẽ chuyển sang trạng thái cân bằng. Sự trở lại trạng thái cân bằng như thế được gọi là sự hồi phục của hệ spin.

– Thời gian cần để đạt được sự hồi phục của hệ spin được gọi là *thời gian hồi phục*. Đại lượng này để đo đời sống trung bình của trạng thái kích thích của hệ spin hạt nhân, giữ một vai trò quan trọng trong việc ứng dụng phép đo phổ NMR để nghiên cứu động học và phân tích cấu hình.

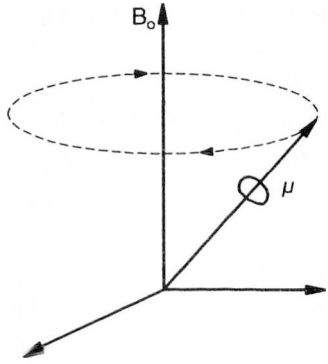
https://tieulun.hopto.org

– Nếu như một nam châm được đặt vào một từ trường đồng nhất thì từ trường này sẽ tác dụng một momen quay theo hướng của đường sức từ trường. Kết quả trục quay sẽ dẫn ra chuyển động tuế sai quanh hướng của từ trường. Tốc độ của chuyển động tuế sai càng lớn nếu momen tác dụng càng mạnh. Mối quan hệ định lượng giữa tốc độ góc ϖ_0 và cường độ từ trường ngoài B_o được biểu diễn qua biểu thức Larmor:

$$\varpi_0 = 2\pi\nu = \gamma.\overrightarrow{B_o} \qquad (9.15)$$

Tốc độ góc ω_0 được gọi là tần số Larmor.

Tần số tuế sai ϖ_0 không phụ thuộc vào hướng của momen từ hạt nhân. Một momen khác song song với từ trường B_o cũng được chuyển động tuế sai với cùng tốc độ và cùng chiều như momen song song với từ trường B_o. Cả hai sự điều chỉnh này phù hợp với trường hợp spin hạt nhân $I = \frac{1}{2}$ (hình 9.5).

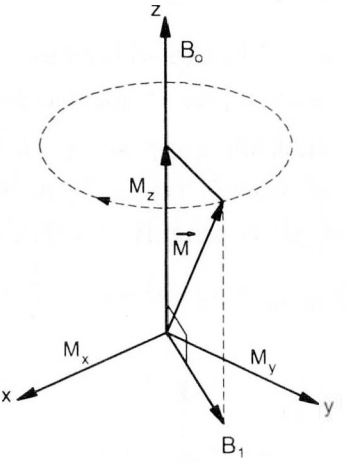


***Hình 9.5.* Chuyển động tuế sai của hạt nhân từ trong từ trường B_o**

– Ta cần phải cung cấp một năng lượng vào hệ để có được bước chuyển từ mức năng lượng thấp đến mức năng lượng cao bằng cách tác dụng một từ trường B_1 vuông góc với từ trường B_o.

https://tieulun.hopto.org

– Tác dụng của từ trường B_1 tương tự với từ trường B_o. Nó gây ra một momen quay trên trục quay và kéo trục quay về phía của từ trường B_1. Để từ trường này không phải chỉ gây ra momen quay một lần ở vòng đó trong khoảng thời gian rất ngắn mà tác dụng của nó còn được giữ lại, người ta đã làm quay từ trường B_1 với tốc độ không đổi thẳng góc với hướng của từ trường B_o (hình 9.6).



***Hình 9.6.* Từ trường phụ B_1 tác dụng thẳng góc với từ trường B_o trong hệ tọa độ quay**

Trong hệ này thì chuyển động tuế sai quanh trục z bị bỏ qua và momen từ quay theo hướng khác.

Lực mà từ trường B_1 tác dụng lên momen từ μ làm cho nó chuyển động tuế sai quanh từ trường B_1 và sẽ càng nhanh nếu trường B_1 càng lớn. Qua đó, hạt nhân sẽ được nâng từ mức năng lượng thấp lên mức năng lượng cao. Đồng thời, hạt nhân cũng từ mức cao chuyển xuống mức năng lượng thấp, kết quả dẫn đến sự thiết lập một cân bằng động.

https://tieulun.hopto.org

3.3. Quá trình hồi phục spin

Như trên đã nói, khi đặt hạt nhân từ vào một từ trường ngoài B_o thì các hạt nhân được tách thành hai nhóm: một số hạt nhân nằm ở mức năng lượng thấp (N_1) và một số hạt nhân nằm ở mức năng lượng cao (N_2); tỉ số $N_1/N_2 > 1$. Quá trình phá vỡ sự cân bằng động này đến khi hồi phục trở lại được gọi là *quá trình hồi phục spin*. Có 2 loại hồi phục spin:

1) Hồi phục spin – mạng lưới (hồi phục dọc).

2) Hồi phục spin – spin (hồi phục ngang).

Thời gian hồi phục spin – mạng lưới kí hiệu là T_1. Thời gian hồi phục spin – spin được kí hiệu là T_2.

Giá trị T_1 và T_2 có ý nghĩa lớn đối với bề rộng của vạch phổ.

4. Kĩ thuật thực nghiệm của phép đo phổ NMR [14]

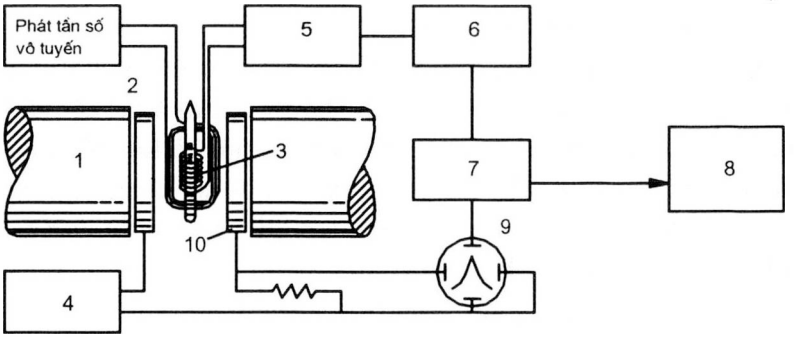
Phổ kế NMR phân giải cao có 2 loại: phổ kế phát sóng liên tục và phổ kế biến đổi Fourier.

4.1. Phổ kế NMR phát sóng liên tục

Phổ kế loại này có:

– Một nam châm có cường độ từ trường ổn định (tần số máy: 25; 60 và 100MHz), nam châm có cường độ từ trường tương tác là 0,6; 1,4 và 2,4T (T – đơn vị Tesla), thuộc loại nam châm vĩnh cửu hay nam châm điện. Mẫu được đặt ở giữa hai cực nam châm và được quay liên tục để đảm bảo từ trường đồng nhất tại mọi điểm trong ống đựng mẫu. Ngoài ra còn một cuộn dây nối với máy phát tần số vô tuyến v để tạo ra từ trường phụ B_1 vuông góc với từ trường B_o của nam châm. Một cuộn dây điện khác bao quanh ống đựng mẫu để thu tín hiệu cộng hưởng, dẫn đến detector, bộ khuếch đại, máy dao động kí vào máy tính để đạt kết quả và ghi phổ NMR (hình 9.7).

https://tieulun.hopto.org



***Hình 9.7.* Sơ đồ của phổ kế NMR phát sóng liên tục**

1 – Nam châm; 2 – Cuộn phát tần số vô tuyến ν;
3 – Cuộn dây tự cảm thu tín hiệu NMR; 4 – Máy phát nguồn điện;
5 – Bộ tiền khuếch đại; 6 – Detector; 7 – Khuếch đại;
8 – Máy tính; 9 – Dao động kí; 10 – Mẫu đo.

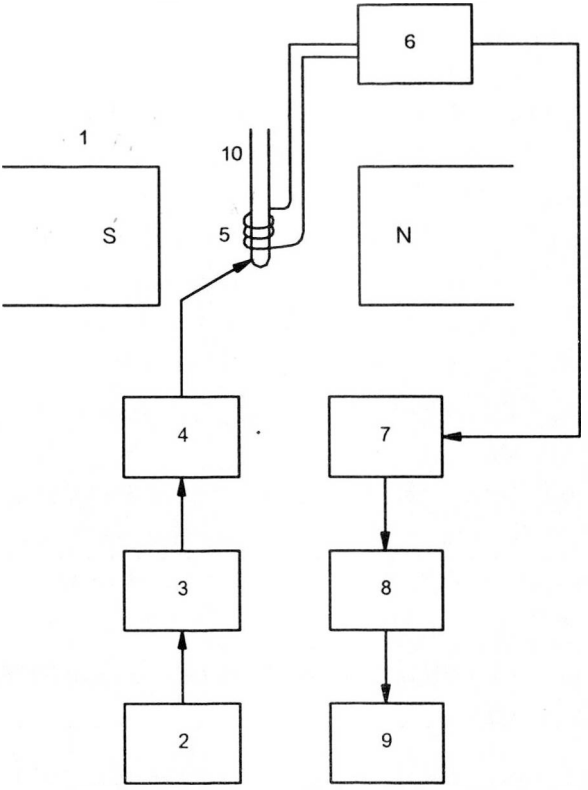
4.2. Phổ kế NMR biến đổi Fourier

Khác với phổ kế NMR phát sóng liên tục, phổ kế NMR biến đổi Fourier (FT) có từ trường B_1 tác động lên hạt nhân của mẫu đo từng xung ngắn khoảng thời gian từ 1– 10μs tạo ra tín hiệu suy giảm cảm ứng tự do FID (Free Induction decay Signal) cho phổ phụ thuộc thời gian, rồi sau đó, qua kĩ thuật biến đổi Fourier chuyển thành phổ NMR phụ thuộc tần số (hình 9.8). Nguyên lí chế tạo phổ kế NMR biến đổi Fourier là dùng từ trường cao tần B_1 tác dụng không liên tục lên hệ hạt nhân nguyên tử đặt sẵn trong từ trường không đổi B_o.

Qua xử lí các thông tin và nhờ kĩ thuật biến đổi Fourier hàm phụ thuộc thời gian f(t) sang hàm phụ thuộc tần số f(ν) để thu được phổ NMR thông thường.

Dựa trên nguyên lí trên, sơ đồ chung của phổ kế NMR biến đổi Fourier (hình 9.8) có các bộ phận sau:

https://tieulun.hopto.org



***Hình 9.8.* Sơ đồ khối của phổ kế NMR biến đổi Fourier**

1. Nam châm siêu dẫn (có độ ổn định cao, được làm sạch bằng He lỏng hay N lỏng).
2. Máy phát dao động tinh thể liên tục.
3. Công tắc đóng – mở phát xung ngắn cho từng thời gian.
4. Khuếch đại nguồn tạo xung cho bức xạ tần số vô tuyến.
5. Cuộn cảm ứng thu tín hiệu cộng hưởng.
6. Khuếch đại tín hiệu suy giảm cảm ứng tự do (FID).
7. Detector nhạy pha.
8. Máy tính xử lí thông tin, biến đổi Fourier hàm f(t) thành hàm f(v).
9. Đọc kết quả, in phổ NMR.
10. Cuvet chứa mẫu.

https://tieulun.hopto.org

Các phổ kế của các hãng Varian (Mĩ) và hãng Brucker (châu Âu) đều thuộc dạng phổ kế NMR biến đổi Fourier (FT/NMR) có tần số máy từ 200MHz đến 800HMz (giá thành từ vài trăm nghìn đến hàng triệu USD), dùng cho các hạt nhân từ ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P và một số hạt nhân khác.

Hầu hết các loại phổ kế NMR có biến đổi Fourier có thể cho phổ một chiều (1D–NMR), hai chiều (2D–NMR), ba chiều (3D–NMR) và bốn chiều (4D–NMR), ứng dụng trong Hoá học, Sinh học và các ngành khác.

Các loại phổ kế FT/NMR còn có khả năng ghép nối với các máy tách, phân chia như máy sắc kí lỏng cao áp (HPLC = High Performance Liquid Chromatography): Lc – FT/NMR. Trong các phổ kế FT/NMR, nam châm được dùng là loại nam châm siêu dẫn (có cường độ từ trường mạnh, tương ứng với tần số máy (bảng 9.2).

Bảng 9.2. Cường độ từ trường (T) và tần số máy NMR (FT/NMR) (MHz)

Cường độ từ trường của nam châm T	Tần số phổ kế NMR, MHz
4,6975	200
5,8719	250
7,0463	300
9,3950	400
11,7440	500
14,0926	600
17,6157	700
18,7900	800

https://tieulun.hopto.org

4.3. Chuẩn bị mẫu để ghi phổ NMR

Mẫu đo được hoà tan vào dung môi thích hợp để ghi phổ NMR ở dạng dung dịch.

Dung môi cho phép đo phổ ^{1}H–NMR (PMR) *phải không chứa proton*. Dung môi thường dùng là CCl_4, $CDCl_3$, CD_3OD, CD_3COCD_3, CF_3COOD, $(CD_3)_2SO$, C_6D_6,... và những chất không chứa hạt nhân từ khác.

Hoà tan chất vào dung môi với nồng độ khoảng 10%, sau đó cho chất vào cuvet đo mẫu (ống thủy tinh tròn, dài khoảng 25cm, đường kính 5mm, chứa khoảng 0,2 – 0,5ml dung dịch đo). Sau đó, nhỏ một vài giọt chất chuẩn vào (phương pháp chuẩn) hoặc cho chất chuẩn vào một ống thủy tinh nhỏ rồi cắm cả ống thủy tinh chứa chất chuẩn này vào trong ống mẫu (phương pháp chuẩn ngoại).

4.4. Tiêu chuẩn của phổ kế NMR

3 tiêu chuẩn của phổ kế NMR:

4.4.1. Cường độ từ trường của nam châm

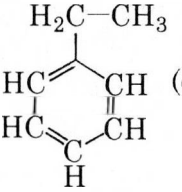
Từ trường phải ổn định và đồng nhất. Cường độ của từ trường càng lớn thì tỉ số $\frac{\Delta\nu}{j}$ càng lớn, các vạch đặc trưng cho các nhóm proton càng cách xa nhau (phổ bậc 1), việc đánh giá, giải phổ càng dễ dàng.

4.4.2. Khả năng phân giải của máy

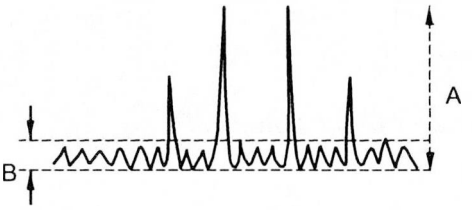
$$\text{Khả năng phân giải của phổ kế NMR} = \frac{\text{Bề rộng vạch phổ ở giữa chiều cao}}{\text{Tần số máy (Hz)}}$$

https://tieulun.hopto.org

Thường thử khả năng phân giải của máy khi đo mẫu axetanđehit hay *o*–điclobenzen (phổ ^{1}H–NMR). Khả năng phân giải của một máy hiện đại khoảng 10^{-9} (ống mẫu có đường kính 5mm).

Ví dụ, etyl benzen có công thức  (quartet trong

phổ ^{1}H–NMR) (hình 9.9). Ở đây A là tín hiệu cần đo, B là tín hiệu nền.



Hình 9.9. **Tỉ lệ tín hiệu S/N của etylbenzen (Quartet trong phổ ^{1}H–NMR)**

$$\frac{S}{N} = \frac{A.2,5}{B}$$

4.4.3. Độ nhạy của máy

Được đánh giá bằng tỉ số giữa chiều cao vạch phổ và nhiễu (S/N) trong phổ ^{1}H–NMR (dung dịch etylbenzen nồng độ 1%, đo vạch cao nhất của quartet).

Độ nhạy của phổ kế ^{1}H–NMR cần thiết vào khoảng 20 – 50 khi đo mẫu có đường kính mẫu là 5mm.

https://tieulun.hopto.org

4.5. Các kí hiệu trên phổ

Trên phổ thường để kí hiệu hay trị số cho biết:

– Loại hạt nhân (^{1}H, ^{31}P, ^{13}C...).

– Tần số máy ghi (SF) (100MHz, 200MHz, 300MHz...).

– Nhiệt độ (Temperature).

– Dung môi (Solvent).

– Chất chuẩn (Reference).

– Chất mẫu (Sample).

– Biên độ H_1 hay bộ làm tắt rf (R. F. Attenuator).

– Thời gian quét (Sweep time).

– Độ rộng quét (Sweep Width).

– Điểm bắt đầu quét (Sweep offset).

– Độ khuếch đại của máy (Spectrum Amp).

5. Độ dịch chuyển hoá học

5.1. Hằng số chắn và từ trường hiệu dụng

Đặt hạt nhân nguyên tử vào một từ trường ngoài B_o thì lớp vỏ electron quay quanh hạt nhân sẽ sản ra một lưỡng cực từ, mà cường độ của nó ngược hướng với từ trường bên ngoài và tỉ lệ với từ trường ngoài.

$$B_c = B_o(1 - \sigma) \qquad (9.16)$$

Ở đây:

B_c là từ trường hiệu dụng;

σ là hằng số chắn.

Độ lớn của hằng số chắn σ được tính theo công thức Lamb:

https://tieulun.hopto.org

$$\sigma = \frac{4\pi e^2}{3mC^2} \int r.\rho(r).dr \qquad (9.17)$$

Trong đó:

e là điện tích electron;

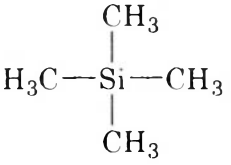
m là khối lượng của electron;

c là tốc độ ánh sáng;

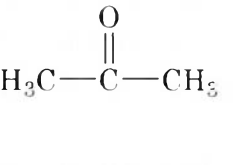
ρ là mật độ electron bao quanh hạt nhân;

r là khoảng cách từ tâm hạt nhân.

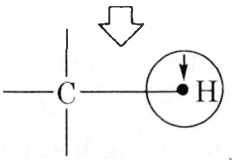
Ví dụ, xét hiệu ứng chắn và từ trường hiệu dụng B_c của H nhóm CH_3 trong 2 phân tử tetrametylsilan (TMS) và axeton:

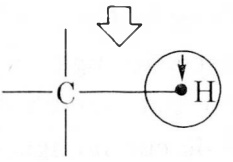


Tetrametysilan (TMS)



Axeton





$\sigma_{TMS} > \sigma_{axeton} \rightarrow B_{c(TMS)} < B_{c(axeton)}$

(Nhóm C=O hút electon, đám mây electron ở H của axeton nhỏ hơn ở H của TMS, tức $\sigma_{axeton} < \sigma_{TMS} \rightarrow B_{c(axeton)} > B_{c(TMS)}$

https://tieulun.hopto.org

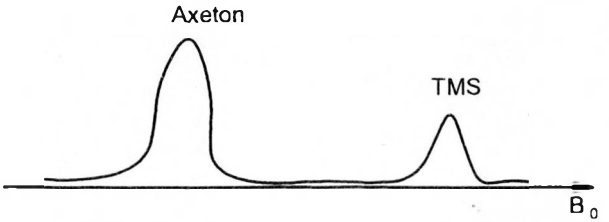
Từ (9.16) ta thấy: Tần số cộng hưởng của proton (H) ở TMS và axeton bây giờ cũng sẽ khác nhau và được tính theo công thức:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\gamma.B_c = \frac{1}{2\pi}.B_o(1-\sigma)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\gamma.B_o(1-\sigma) \qquad (9.18)$$

$\nu_{axeton} > \nu_{TMS}$ vì $\sigma_{axeton} < \sigma_{TMS}$.

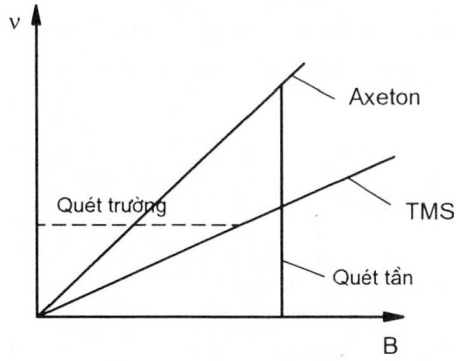
– Đặt TMS và axeton vào 2 cực của một nam châm, nếu từ trường bổ sung để cường độ từ trường tác dụng lên vị trí hạt nhân H của axeton phù hợp với giá trị B_c thì năng lượng sẽ được hấp thụ, xuất hiện tín hiệu cộng hưởng của axeton (khi đó từ trường tác dụng lên vị trí H của TMS chưa đủ mạnh, chưa có tín hiệu cộng hưởng của TMS). Nếu tiếp tục tăng từ trường bổ sung đến B_o sẽ dẫn đến sự hấp thụ năng lượng và cho tín hiệu cộng hưởng của proton TMS (hình 9.10). Phương pháp này gọi là phương pháp quét trường (Field – Sweep).



Hình 9.10. **Phổ H – NMR của hỗn hợp axeton/TMS (phương pháp Field – Sweep)**

Nếu giữ nguyên từ trường ngoài B_o không đổi, thay đổi tần số cộng hưởng ν ta có phương pháp quét tần (Frequency – Sweep).

https://tieulun.hopto.org



Hình 9.11. **Phổ ^{1}H – NMR của hỗn hợp axeton /TMS (phương pháp (Frequenz – Sweep)**

– Trong kĩ thuật đo phổ NMR, người ta không đo được các giá trị tuyệt đối của ν, σ, nhưng lại đo được khoảng cách giữa 2 tín hiệu của 2 proton, ví dụ của axeton và TMS:

$$\Delta\nu = (\nu_{axeton} - \nu_{TMS}) = \frac{1}{2\pi}\gamma B_o(1-\sigma_{axeton}) - \frac{1}{2\pi}\gamma B_o(1-\sigma_{TMS})$$

$$\Delta\nu = \underbrace{\frac{1}{2\pi}\gamma B_o}_{\nu_o}(\sigma_{TMS} - \sigma_{axeton}) = \nu_o \underbrace{(\sigma_{TMS} - \sigma_{axeton})}_{\delta}$$

→ Độ chuyển dịch hoá học $\delta = \dfrac{\Delta\nu}{\nu_o} = (\sigma_{TMS} - \sigma_{axeton}) = \Delta\sigma$

Như vậy:

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_o} = \Delta\sigma = \left(\frac{\nu_X - \nu_{TMS}}{\nu_o}\right) = (\sigma_{TMS} - \sigma_X) \qquad (9.19)$$

Ở đây X là chất cần đo phổ NMR;

TMS là chất chuẩn tetrametylsilan;

ν_o là tần số của máy đo phổ NMR.

https://tieulun.hopto.org

– $\Delta\nu$ thay đổi tùy theo độ lớn của từ trường B_o, nhưng độ dịch chuyển hoá học δ lại không phụ thuộc B_o và hằng định, ví dụ:

Tần số máy ν_o	*Độ dịch chuyển, hoá học* δ *(const)*	$\Delta\nu$, *Hz (thay đổi)*
(a) 25MHz	$2,1.10^{-6}$	Axeton – TMS; $\Delta\nu$ = 52,5Hz
(b) 60MHz	$2,1.10^{-6}$	Axeton – TMS; $\Delta\nu$ = 126Hz
(c) 100MHz	$2,1.10^{-6}$	Axeton – TMS; $\Delta\nu$ = 210Hz

Ta tính độ chuyển dịch hoá học (δ) trong 3 trường hợp trên:

(a) $\delta_{axeton} = \dfrac{\Delta\nu}{\nu_o} = \dfrac{52,5Hz}{25.10^6 Hz} = 2,1.10^{-6} = 2,1ppm$

(b) $\delta_{axeton} = \dfrac{\Delta\nu}{\nu_o} = \dfrac{126Hz}{60.10^6 Hz} = 2,1.10^{-6} = 2,1ppm$

(c) $\delta_{axeton} = \dfrac{\Delta\nu}{\nu_o} = \dfrac{210Hz}{100.10^6 Hz} = 2,1.10^{-6} = 2,1ppm$

https://tieulun.hopto.org

Tóm lại, độ chuyển dịch hoá học δ của một chất cần đo so với chất chuẩn được tính theo phương trình:

$$\delta = \frac{\left(\nu_{\text{chất cần đo}} - \nu_{\text{chất chuẩn}}\right)}{\nu_o} = \left(\sigma_{\text{chất chuẩn}} - \sigma_{\text{chất cần đo}}\right) \qquad (9.20)$$

– Độ chuyển dịch hoá học δ không có thứ nguyên. Proton (H) của hầu hết các chất hữu cơ có $\delta = 0 \div 10.10^{-6}$ hay $\delta = 0 \div 10\text{ppm}$, trong đó $\delta_{TMS} = 0$, TMS là chất chuẩn.

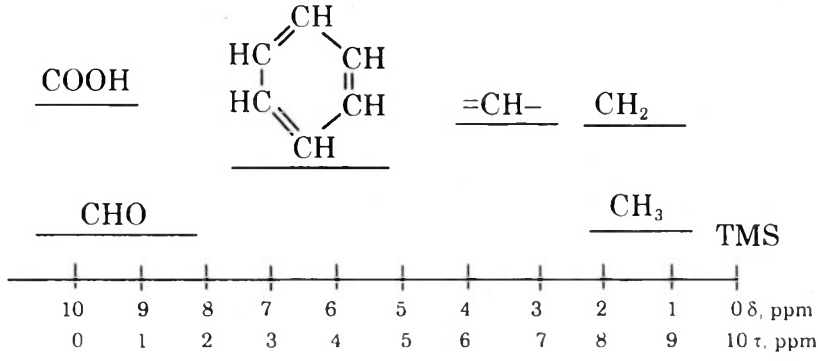
Thang độ chuyển dịch hoá học δ của proton trong phép đo phổ ^{1}H–NMR.

– Ngoài thang δ, người ta còn sử dụng thang τ:

$$\tau = (10 - \delta)\text{ppm} \qquad (9.21)$$

Trong thang này, $\tau = 10$ đối với TMS.

Như vậy, trong thang δ $(\delta_{TMS} = 0)$, các độ dịch chuyển hoá học tăng vào hướng của trường yếu.

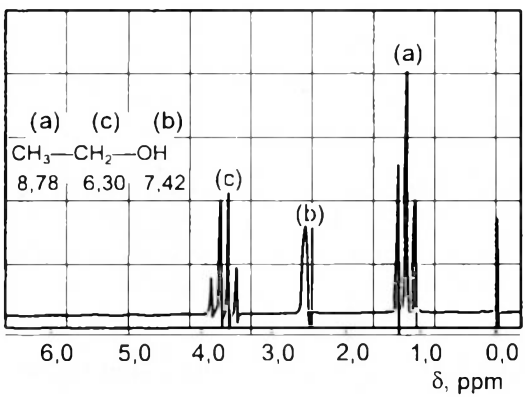


***Hình 9.12.* Thang độ dịch chuyển hoá học của proton trong phổ ^{1}H–NMR**

https://tieulun.hopto.org

Trong thang τ ($\tau_{TMS} = 10$), các độ dịch chuyển hoá học tăng vào hướng của trường mạnh.

– Dựa vào độ chuyển dịch hoá học (δ hay τ) có thể xác định cấu tạo phân tử. Ví dụ trên hình 9.13, phân tử rượu etylic CH_3–CH_2–OH có 3 tín hiệu đặc trưng cho mỗi nhóm (CH_3, CH_2, OH) (máy có độ phân giải khá cao).



Hình 9.13. **Phổ ^{1}H–NMR của etanol trong dung môi $CDCl_3$.**

5.2. Nguyên nhân xuất hiện hằng số chắn (σ)

5.2.1. Hiệu ứng nghịch từ (diamagnetic)

Đặt một hạt nhân vào trong một từ trường ngoài B_o đồng nhất, lớp vỏ electron quanh hạt nhân cũng quay, sinh ra một momen $\vec{B}'$ ngược hướng với từ trường ngoài B_o làm cho từ trường ngoài B_o yếu đi (hình 9.14).

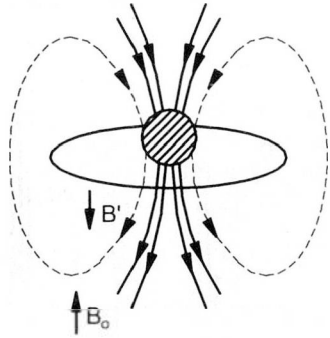
$$\vec{B}_c = \vec{B}_o - \vec{B}' \qquad (9.22)$$

– Hiệu ứng này được gọi là *hiệu ứng chắn nghịch từ*. Hằng số chắn σ lớn hay nhỏ phụ thuộc vào đám mây electron bao

https://tieulun.hopto.org

quanh hạt nhân ($\sigma^{\nearrow}$ khi đám mây electron dày đặc, $\delta_{\searrow}$; còn nếu đám mây electron kém dày đặc hơn, $\sigma_{\searrow}$, $\delta^{\nearrow}$).

– Nguyên tử hoặc nhóm thế bên cạnh có độ âm điện lớn sẽ kéo electron về phía nó, làm giảm mật độ electron bao quanh proton làm $\sigma_{\searrow}$ và $\delta^{\nearrow}$, ngược lại, nếu độ âm điện nhỏ, thì gây ra hiệu ứng ngược lại.



Hình 9.14. **Hiệu ứng nghịch từ (diamagnetic)**

Phương trình liên hệ độ chuyển dịch hoá học δ của phân tử CH_3–X với độ âm điện χ của nguyên tử X:

$$\delta = 2,07\chi - 4,06 \qquad (9.23)$$

Trong bảng (9.3) cho biết độ chuyển dịch hoá học của nhóm CH_3 trong phân tử CH_3–X phụ thuộc vào độ âm điện của nguyên tử X.

Trong dãy lượng chất chứa nhân benzen như $C6H_5$–CH_2–R (phenylsilan) tại cacbon số một của vòng có phương trình liên hệ δ với χ_R (R là nhóm thế liên kết đơn):

$$\delta = -15,37\chi + 173,21 \qquad (9.24)$$

Ở đây khác với (9.23) trên là hệ số tương quan giữa δ với χ âm [39].

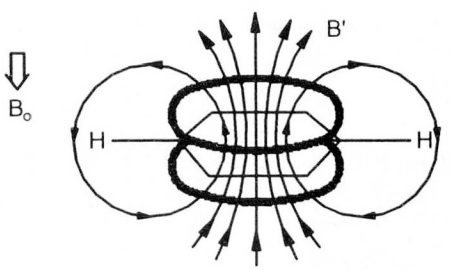
https://tieulun.hopto.org

Bảng 9.3. Độ chuyển dịch hoá học (δ) của nhóm CH_3 trong phân tử CH_3X phụ thuộc độ âm điện của nguyên tử X

Nhóm thế X	Độ âm điện χ	δ (CH_3)
F	4,0	4,22
Cl	3,5	3,01
Br	3,2	2,65
I	3,0	2,15

5.2.2.Hiệu ứng thuận từ (paramagnetic, anisotrop)

Đặt phân tử chứa hạt nhân vào từ trường mạnh, đồng nhất B_o, từ trường B_o sẽ gây ra một dòng điện cảm ứng ($i_{cứ}$) kín trong phân tử; cường độ $i_{cứ}$ này phụ thuộc vào mức độ linh động của các electron bao quanh phân tử. Dòng điện kín cảm ứng $i_{cứ}$ sẽ gây ra một từ trường phụ B' (hình 9.15).



***Hình 9.15.* Hiệu ứng thuận từ (paramagnetic)**

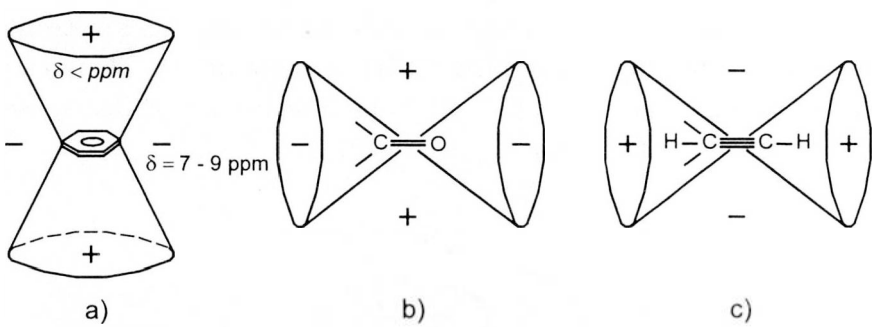
Ví dụ ở phân tử benzen: ở phía trong thì $B_c < B_o$ (do đường sức của từ trường phụ B' hướng ngược hướng với từ trường ngoài B_o), còn ở phía ngoài thì $B_c > B_o$ (do đường sức của từ trường phụ cùng hướng với từ trường ngoài B_o).

https://tieulun.hopto.org

Do đó, các proton nằm ở phía ngoài khoảng không gian bao quanh hyperboloit sẽ có hằng số chắn nhỏ hơn proton nằm ở phía trong hyperboloit.

Hiệu ứng nghịch từ đặc biệt mạnh ở trong trường hợp benzen cũng như ở các hợp chất thơm khác vì proton ở đây nằm ngoài hyperboloit. Tương tự, trong trường hợp của anđehit thì proton (H) nằm ngoài hyperboloit nên có độ chuyển dịch hoá học lớn, bị chắn ít (δ nhỏ).

Trái lại, ở axetilen thì proton (H) có độ chuyển dịch hoá học (δ) nhỏ vì nó nằm trong hyperboloit, nó bị chắn nhiều ($\sigma^{\nearrow}$) (hình 9.16, a, b, c).



Hình 9.16. **Hiệu ứng thuận từ ở một số hợp chất**

a) Benzen d_H = 7 - 8ppm; b) Anđehit d_H = 9 - 10ppm;

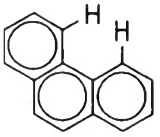
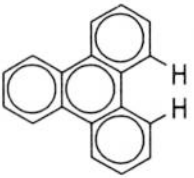
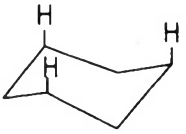
c) Axetilen d_H = 2 - 3ppm.

5.2.3. Sự tương tác của các electron gần nhau

Các proton tiến lại gần khoảng không gian mà lớp vỏ electron của nó chịu sự tương tác Van der Waals thì độ chuyển dịch hoá học bị lệch về phía cường độ từ trường yếu. Nếu 2 proton cách nhau trên 2,1Å thì sự tương tác này sẽ mất (bảng 9.4).

https://tieulun.hopto.org

Bảng 9.4. Ảnh hưởng của sự tương tác của các đám electron gần nhau đến độ chuyển dịch hoá học (δ)

Chất	Khoảng cách H–H, Å	Δδ, ppm
	1,8	0,64
	1,9	0,46
	2,49	0

5.3. Mối liên hệ giữa độ chuyển dịch hoá học (δ) và cấu tạo phân tử

– Độ chuyển dịch hoá học của proton các hợp chất hữu cơ trong thang δ nằm trong giới hạn $\delta = 0 \div 10$ppm, chất chuẩn là TMS.

Andehit Hợp chất thơm Olefin Hợp chất mạch thẳng

CH CH_2 CH_3

Các giá trị này có thể tính hoặc xác định bằng thực nghiệm.

https://tieulun.hopto.org

– Primas, Arndt, Ernst, Bommer đã đưa ra công thức thực nghiệm để xác định các độ chuyển dịch hoá học (δ) của các hợp chất hữu cơ mạch thẳng có nhóm thế:

$$\delta = T_o + \sum C_j T_j \qquad (9.25)$$

Ở đây:

T_o là giá trị cơ sở của hợp chất mạch thẳng;

T_j là hằng số nhóm thế;

C_j là số của nhóm thế giống nhau.

(Độc giả quan tâm xem ở [14], trang 236).

– *Độ chuyển dịch hoá học (δ) của các dẫn xuất xiclohexan*

Hầu hết các dẫn xuất xiclohexan nằm ở dạng "ghế bành". Khi thay H_o bằng một nhóm thế X thì độ chuyển dịch hoá học của proton H_1, H_2, H_3, H_4 bị thay đổi.

– *Sự thay đổi độ chuyển dịch hoá học (δ) đối với vòng benzen thế meta, para*

Martin và Daily đã tính được độ chuyển dịch hoá học (δ) của các dẫn xuất thế *meta* và *para* (bảng 9.5).

Thế *para*:

$$\delta_1 = 7,266 + d_o(R_4) + d_m(R_4)$$

$$\delta_3 = 7,266 + d_o(R_4) + d_m(R_1)$$

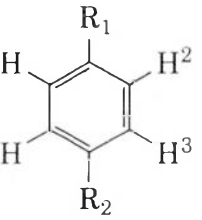
Thế *meta*:

$$\delta_2 = 7,266 + d_o(R_1) + d_o(R_3)$$

$$\delta_4 = 7,266 + d_o(R_3) + d_p(R_1)$$

$$\delta_5 = 7,266 + d_m(R_1) + d_m(R_3)$$

$$\delta_6 = 7,266 + d_o(R_1) + d_p(R_3)$$



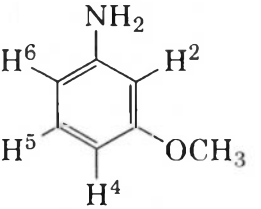
https://tieulun.hopto.org

Ví dụ: Tính δ của *m*–metoxyomilin

$$\delta_2 = 7,266 + d_o(NH_2) + d_o(OCH_3)$$

$$= 7,266 - 0,768 - 0,477$$

$$\delta_2 = 6,021 ppm$$



m–Metoxyanilin

Bảng 9.5. Gia số để tính δ của benzen

Nhóm thế	d_o	d_m	d_p	δ, ppm
$-NH_2$	0,768	–0,271	–0,67	0,70
$-OCH_3$	–0,477	–0,108	–0,41	0,67
$-CH_3$	–0,183	–0,107	–0,16	0,91
–Cl	0	–0,065	–0,16	1
$-NO_2$	+0,955	+0,155	+0,29	1,20
–CHO	+0,54	+0,195	+0,24	1,20
$-COCH_3$	+0,64	+0,091	+0,10	1,00
–CN	+0,27	+0,100	+0,10	1,00

– *Quy luật cộng hợp với hợp chất olefin*

Độ chuyển dịch hoá học (δ) của các olefin có thể tính được theo công thức sau:

$$\delta = 5,25 + Z_{gem} + Z_{cis} + Z_{trans} \qquad (9.26)$$

Các giá trị Z_{gem}, Z_{cis}, Z_{trans} có thể tìm trong bảng [14].

https://tieulun.hopto.org

5.4. Các yếu tố bên ngoài ảnh hưởng đến độ chuyển dịch hoá học

5.4.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ

– Những proton của nguyên tử hiđro liên kết trực tiếp với nhân cacbon thì có độ chuyển dịch hoá học ít bị thay đổi khi thay đổi nhiệt độ.

– Ngược lại, các proton của OH, NH thì bị ảnh hưởng nhiều đến độ chuyển dịch hoá học khi thay đổi nhiệt độ (do khả năng tạo liên kết hiđro). Khi thay đổi nhiệt độ, sự liên hợp tạo ra liên kết hiđro bị thay đổi làm cho độ chuyển dịch hoá học cũng bị thay đổi.

5.4.2. Nồng độ của dung dịch

Các nguyên tử H liên kết chặt với nguyên tử cacbon thì độ chuyển dịch hoá học của chúng ít bị ảnh hưởng bởi nồng độ của dung dịch; những proton liên kết với dị tố (OH, SH, NH...) thì bị ảnh hưởng do trạng thái phân li của chúng.

5.4.3. Ảnh hưởng của dung môi

Độ chuyển dịch hoá học của một chất trong các dung môi khác nhau, cho nên chỉ so sánh độ chuyển dịch hoá học của chất trong cùng một dung môi.

Các dung môi không phân cực: CCl_4, CS_2, $CDCl_3$, xiclohexan, *n*–hexan.

Các dung môi phân cực: CD_3NO_2, CD_3CN, CD_3COCH_3, CF_3COOD, CH_3OD, dioxan...

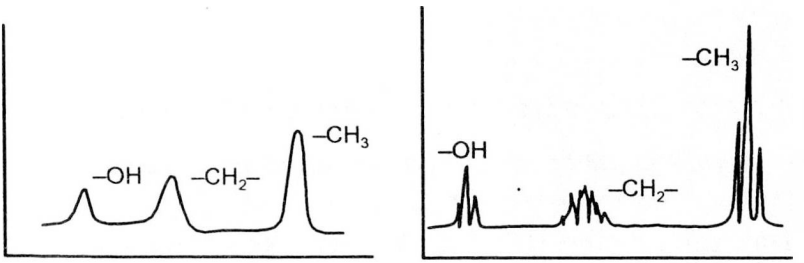
Các sự sai lệch của độ chuyển dịch hoá học do đo trong các dung môi khác nhau, được gọi là *độ chuyển dịch dung môi*.

https://tieulun.hopto.org

6. Tương tác spin – spin

6.1. Hằng số tương tác spin – spin j

– Đối với etanol (C_2H_5OH), khi ghi phổ NMR trên phổ kế có độ phân giải thấp, người ta nhận được 3 đỉnh phổ theo tỉ lệ chiều cao các đỉnh là 1 : 2 : 3 (hình 9.17.a), nhưng khi ghi phổ NMR trên phổ kế NMR có độ phân giải cao thì ta nhận được: ở nhóm CH_3 có 3 đỉnh, nhóm CH_2 có 4 đỉnh, nhóm OH có 3 đỉnh (hình 9.17.b).



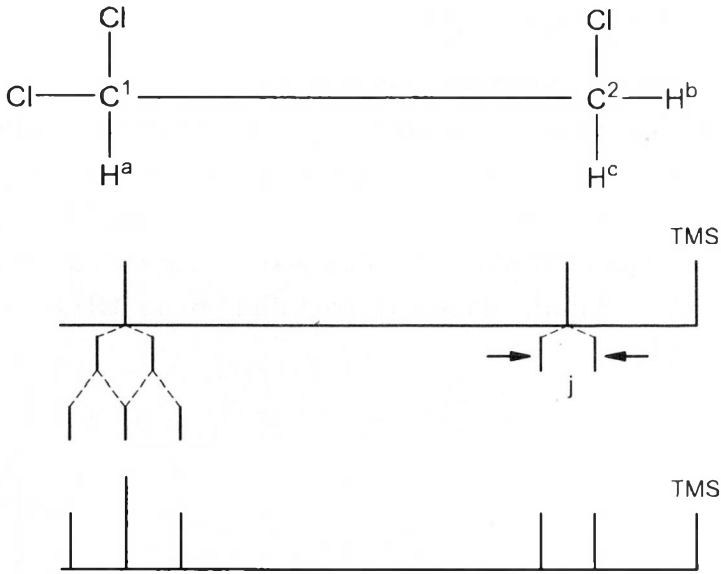
Phổ kế có độ phân giải thấp Phổ kế có độ phân giải cao

Hình 9.17. **Phổ ^{1}H–NMR (PMR) của etanol $CH_3–CH_2–OH$**

Nguyên nhân của sự xuất hiện nhiều đỉnh này là do sự tương tác giữa các proton của nhóm $–CH_2–$ và nhóm $–CH_3$ với nhau gây ra. Nhưng ở các phổ kế có độ phân giải thấp thì không phát hiện được sự tách các mức năng lượng dẫn đến sự tách các đỉnh phổ tương ứng.

Tương tác này được gọi là tương tác spin – spin của hạt nhân. Phổ NMR của 1,1,2–tricloetan chỉ ra sự tương tác spin – spin như hình 9.18.

https://tieulun.hopto.org



Hình 9.18. **Phổ NMR của 1, 1, 2–tricloetan (tương tác spin – spin)**

Hạt nhân proton H^a (có $I = \pm\frac{1}{2}$) có 2 khả năng định hướng với từ trường ngoài B_o (song song và không song song). Do đó, ở vùng hạt nhân của hạt nhân H^b sẽ có hai từ trường phụ tác dụng vào: một làm cho mạnh lên, một làm cho yếu đi từ trường ở vùng hạt nhân H^b (cũng tương tự như vậy ở vùng hạt nhân của hạt nhân H^c). Vì có 2 từ trường phụ của hạt nhân H^a tác dụng lên vùng hạt nhân H^b sẽ tách làm 2 mức năng lượng khác nhau, và trên phổ thì hạt nhân H^b sẽ cho 2 tín hiệu khác nhau (nghĩa là 2 vạch phổ khác nhau). Khoảng cách giữa 2 vạch phổ đó gọi là hằng số tương tác của H^b và H^a (j_{AB}).

Hoàn toàn tương tự, hạt nhân H^c cũng sẽ có 2 vạch phổ. Nhưng H^b và H^c tương đương nhau, nên 2 vạch này sẽ trùng với 2 vạch của H^b, cuối cùng ta chỉ nhận được 2 vạch (duplet).

https://tieulun.hopto.org

Bây giờ ta xét sự tương tác của 2 hạt nhân H^b và H^c trở lại hạt nhân H^a.

Mỗi hạt nhân H^b và H^c sẽ có 2 từ trường phụ độc lập nhau tác dụng trở lại H^a, vì thế sự tổ hợp 2 từ trường này sẽ cho các giá trị sau:

H^b	↑	↑↓	↓	Hướng spin của cả hai proton của nhóm CH_2
H^a	↑	↑↓	↓	
	Trường phụ		0	

Nếu như spin của H^b và H^c là không song song với từ trường ngoài thì từ trường phụ gây ra bởi chúng sẽ được cộng vào từ trường của H^a, còn nếu song song thì cũng được cộng vào nhưng theo hướng khác. Nếu spin của H^b và H^c ngược chiều nhau thì chúng sẽ triệt tiêu lẫn nhau, và từ trường phụ này sẽ bằng không. Xác suất để có từ trường phụ bằng không này sẽ lớn gấp đôi với các từ trường phụ cùng hướng. Như vậy là từ trường của H^a sẽ được tách ra thành 3 mức năng lượng khác nhau và trên phổ NMR sẽ cho ta 3 vạch triplet. Cường độ của vạch ứng với từ trường phụ bằng không sẽ lớn gấp đôi (Tỉ số cường độ của 3 vạch là 1 : 2 : 1). Khoảng cách giữa 2 vạch của triplet cũng được gọi là hằng số tương tác j. Hằng số tương tác của tất cả các vạch đều bằng nhau.

Số vạch tối đa của sự tương tác được tính: 2N.I + 1.

N là số hạt nhân tương đương; I là số lượng tử spin của hạt nhân.

Đối với những hạt nhân tương tác có số lượng tử spin I = 1/2 (nguyên tử ^1H), thì có số vạch tương tác tối đa (vạch bội, multiplet) tính bằng (N + 1).

$$\text{Vạch bội} = N + 1$$

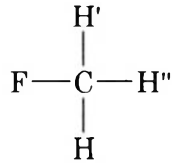
N là số của hạt nhân từ tương đương ở bên cạnh.

https://tieulun.hopto.org

Ví dụ: ở phân tử $^1CH_3 - ^2CH_2 - OH$

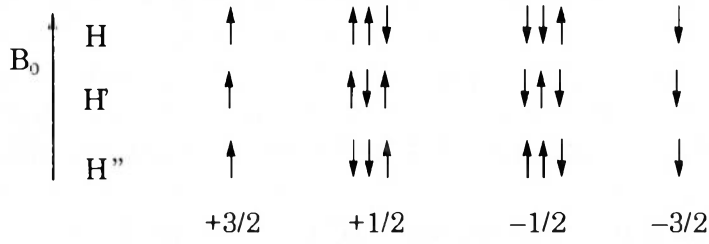
(2 + 1 = 3 vạch) (3 + 1 = 4 vạch)

Đối với những hạt nhân từ khác nhau (ví dụ F) vẫn xảy ra tương tác spin – spin. Ví dụ, xét ghi phổ ^1H–NMR của monoflometan CH_3F.



Những hạt nhân H, H', H" là tương đương, chúng có độ dịch chuyển hoá học như nhau. Chúng có thể có momen từ riêng, tự điều chỉnh theo hướng song song hoặc kháng song song với từ trường bên ngoài một cách độc lập nhau.

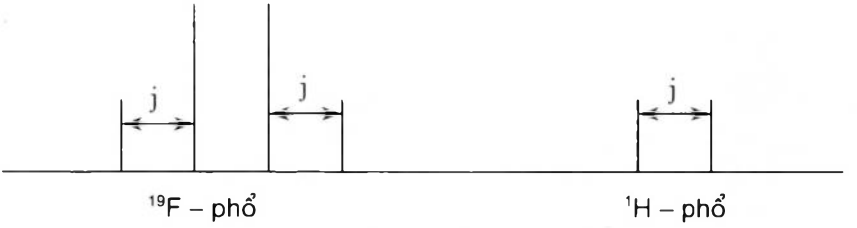
Bây giờ nếu ta cộng các thành phần spin theo hướng trục z thì sẽ thu được các khả năng tổ hợp:



Như vậy, ở vùng bao quanh hạt nhân ^{19}F sẽ xuất hiện 4 từ trường phụ tác dụng vào, và như trên đã nói, từ trường của ^{19}F sẽ tách làm 4 mức năng lượng ứng với 4 vạch phổ khác nhau.

Tỉ lệ chiều cao các vạch phổ là 1 : 3 : 3 : 1 (về cường độ). Còn ^{19}F sẽ tác động vào các nguyên tử H, H', H" hai từ trường phụ khác, kết quả là ở các nguyên tử H sẽ có 2 vạch duplet xuất hiện. Hằng số tương tác $j = j_{HF}$ đều bằng nhau (hình 9.19).

https://tieulun.hopto.org



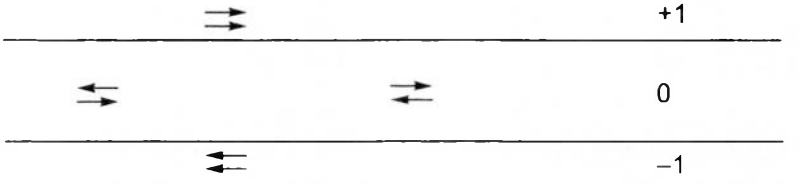
Hình 9.19. **Phổ NMR của phân tử CH_3F**

– Hằng số tương tác j chỉ quan sát được khi hiệu số của độ dịch chuyển hoá học của proton tương tác lớn hơn hằng số tương tác j_{AB} bằng hoặc lớn hơn 10 lần (phổ bậc 1).

$$\frac{(\nu_A - \nu_B)}{j_{AB}} \geq 10$$

– Tương tự, có vạch ba của nhóm CH trong

$CH{-}CH_2{-}$ (2 + 1 = 3 vạch) (hình 9.20):

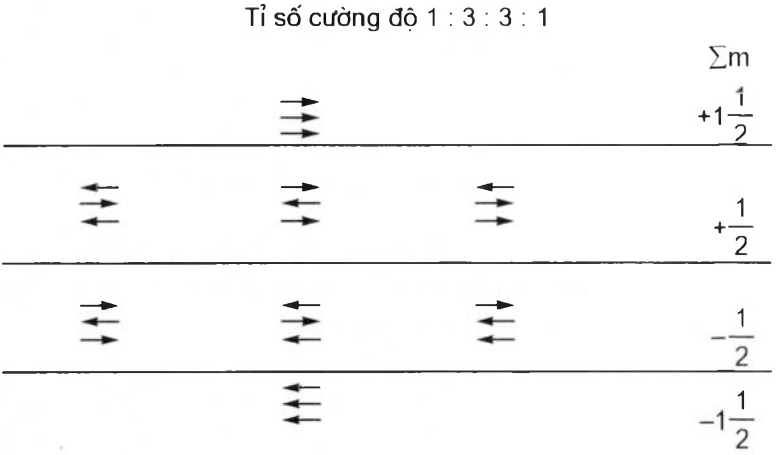


Hình 9.20. **Sự định hướng các momen hạt nhân của các proton nhóm CH_2 so với từ trường bên ngoài B_0**

và có vạch bốn của nhóm CH trong $CH{-}CH_3$

(3 + 1 = 4 vạch) (hình 9.21):

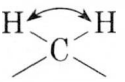
https://tieulun.hopto.org



Hình 9.21. **Sự định hướng các momen hạt nhân của các proton trong nhóm CH_3.**

6.2. Hằng số tương tác geminal

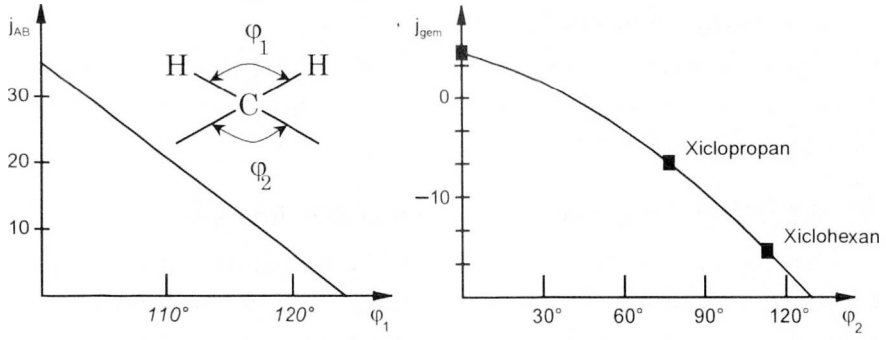
– Hằng số tương tác geminal xuất hiện những proton cách nhau hai liên kết, ví dụ, ở nhóm metylen $–CH_2–$



Hằng số tương tác geminal có giá trị tuyệt đối từ 0 ÷ 20Hz. Riêng ở fomandehit thì $j_{gem} = 43Hz$.

– Hằng số geminal phụ thuộc vào mức độ lai hoá của nguyên tử cacbon mà các proton này liên kết với nó, qua đó góc liên kết φ_1 và φ_2 sẽ bị thay đổi (hình 9.22).

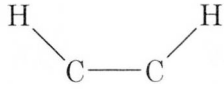
https://tieulun.hopto.org

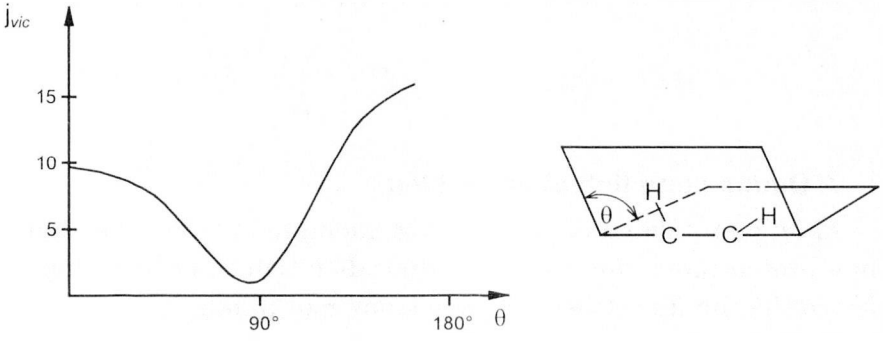


Hình 9.22. Sự phụ thuộc $j_{HH'}$ vào góc liên kết.

6.3. Hằng số tương tác Vicinan

– Hằng số tương tác Vicinan xuất hiện ở những proton của những nguyên tử cacbon cạnh nhau:





Hình 9.23. Sự phụ thuộc của hằng số tương tác Vicinan vào góc θ

Hằng số này có giá trị dương, bằng 0 – 20Hz. Giá trị j_{vic} phụ thuộc vào góc mặt phẳng chứa liên kết C–H (hình 9.23).

https://tieulun.hopto.org

6.4. Hằng số tương tác alyl

Tương tác của những proton có cấu tạo H–C=C–H được gọi là tương tác alyl. Độ lớn của tương tác j phụ thuộc vào góc giữa mặt phẳng liên kết π và liên kết C–H.

6.5. Hằng số tương tác xảy ra qua bốn liên kết

Những proton ở cách nhau bốn liên kết dạng ziczac cũng có tương tác với nhau. Thường các tương tác này thể hiện ra ở bề mặt rộng của vạch phổ; người ta thường đo giá trị bề rộng của nửa chiều cao của vạch phổ.

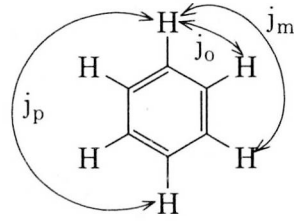
6.6. Hằng số tương tác của proton thơm

Các proton ở nhân thơm hay dị vòng thể hiện sự tương tác với nhau một cách rõ rệt. Các proton ở gần nhau cho hằng số tương tác lớn, còn ở xa nhau thì hằng số tương tác nhỏ.

$j_{ortho} = 6 - 9Hz$

$j_{meta} = 1 - 3Hz$

$j_{para} = 0 - 1Hz$



7. Đường cong tích phân tín hiệu

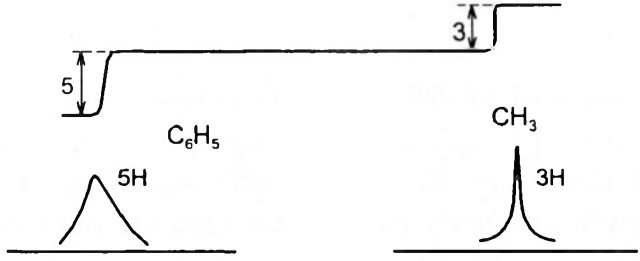
Phần diện tích của tín hiệu cộng hưởng luôn tỉ lệ với số hạt nhân proton tương ứng. Nếu tính được diện tích của các tín hiệu này, có thể tìm được tỉ lệ proton có trong một nhóm.

Ví dụ, phân tử toluen $C_6H_5–CH_3$ cho hai nhóm tín hiệu ứng với nhân phenyl (chứa 5H) và với nhóm metyl (chứa 3H) thì tỉ lệ các diện tích S này sẽ là:

$$S_{C_6H_5} : S_{CH_3} = 5 : 3$$

https://tieulun.hopto.org

Việc tính diện tích thường khó khăn do sự xuất hiện đa vạch ở mỗi nhóm. Để khắc phục nhược điểm này, người ta đã sử dụng kĩ thuật tích phân tín hiệu, về các đường cong bậc thang. Chiều cao của các bậc thang trên mỗi nhóm tín hiệu cộng hưởng cũng tỉ lệ với số proton của mỗi nhóm. *Đường cong này được gọi là đường cong tích phân* (hình 9.24).



Hình 9.24. **Tín hiệu cộng hưởng và đường cong tích phân phổ ^{1}H–NMR**

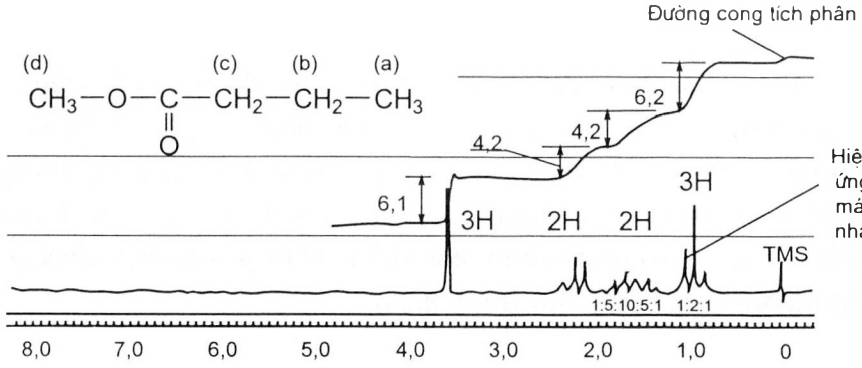
Trong việc phân tích phổ NMR, đường cong tích phân có ý nghĩa quan trọng để:

– Phân tích định lượng các nguyên tố là các hạt nhân từ (ví dụ ^{1}H, ^{19}F, ^{31}P,...).

– Xác định tỉ lệ số hạt proton của mỗi nhóm trong phổ, để thiết lập cấu trúc phân tử.

– Phân tích định lượng các hợp chất trong hỗn hợp vì chiều cao của bậc thang không những tỉ lệ với số proton của mỗi nhóm mà còn tỉ lệ với nồng độ của mỗi hợp phần trong hỗn hợp. Trên hình 9.25 có dẫn ra đường cong tích phân trong phổ ^{1}H–NMR của metylbutyrat.

https://tieulun.hopto.org



Hình 9.25. **Phổ ^{1}H–NMR của metylbutyrat.**

8. Phân tích phổ NMR phân giải cao [14]

Phân tích phổ NMR phân giải cao là tìm được các thông số từ phổ. Cụ thể: tìm độ chuyển dịch hoá học (δ) và hằng số tương tác spin – spin (j) của các proton và các hạt nhân khác có I = 1/2.

8.1. Kí hiệu của phổ

Nếu giữa hai hay nhiều hạt nhân có tương tác spin – spin thì người ta nói đến hệ hạt nhân. Người ta kí hiệu các hạt nhân này bằng các chữ cái A, B, C,..., M, X, Y,...

– Những hạt nhân của cùng một loại nhân và có độ dịch chuyển dịch hoá học giống nhau được gọi là hạt nhân tương đương và được kí hiệu bằng một chữ cái, còn số lượng các hạt nhân này được ghi bằng chữ số ở phía dưới bên phải, ví dụ A_2B, A_3X... Sự đánh giá các phổ phụ thuộc vào tỉ lệ của hiệu số độ chuyển dịch hoá học và hằng số tương tác spin:

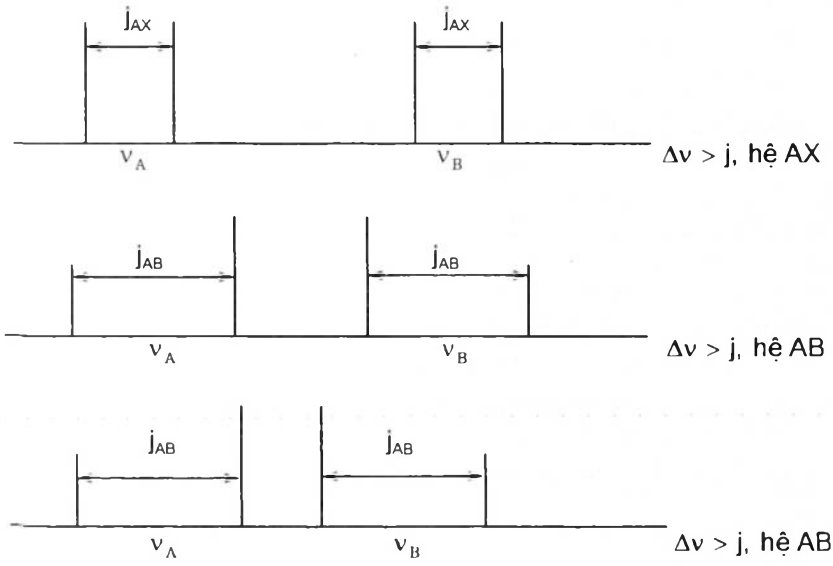
$$\frac{\nu_1 - \nu_2}{j_{12}} = \frac{\Delta\nu}{j_{12}} = K$$

Người ta tính cả hai thông số này bằng Hz, để có thể so sánh với nhau.

https://tieulun.hopto.org

– Nếu hiệu số của độ chuyển dịch hoá học của 2 nhóm hạt nhân nhỏ hơn hằng số tương tác của chúng (K < 1) thì người ta biểu diễn những hạt nhân này bằng các chữ cái liên tiếp nhau, ví dụ AB, A_2B, ABC.

– Ngược lại, nếu hiệu số của độ chuyển dịch hoá học lớn hơn hằng số tương tác của chúng thì người ta biểu diễn hệ hạt nhân bằng các chữ cái ở cách xa nhau, ví dụ: AX, A_2X, AMX...



– Khi chuyển từ A_2X sang A_2B (phổ bậc cao) thì cường độ vạch phổ thay đổi (hình 9.25).

***Hình 9.26.* Hình dạng của một số hệ phổ.**

https://tieulun.hopto.org

8.2. Phổ bậc 1

– Nếu như hai hạt nhân A và X có tương tác spin – spin với nhau, và tỉ số $\frac{\nu_A - \nu_X}{j_{AX}} > 6$ thì phổ NMR của nó được gọi là *phổ bậc 1.*

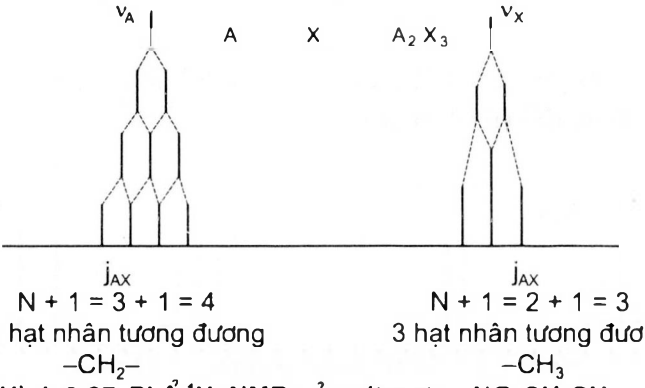
– Đối với phổ bậc 1, có thể tính số vạch bội: M = (N + 1) để tìm ra số hạt nhân tương đương, ví dụ, phổ ^{1}H–NMR của $NO_2CH_2CH_3$ (hình 9.26).

Tỉ lệ chiều cao của các vạch bội tuân theo quy tắc tam giác Pascal (bảng 9.6).

Bảng 9.6. Quy tắc về tỉ lệ chiều cao các vạch bộ Pascal [36]

Số vạch bội = N + 1

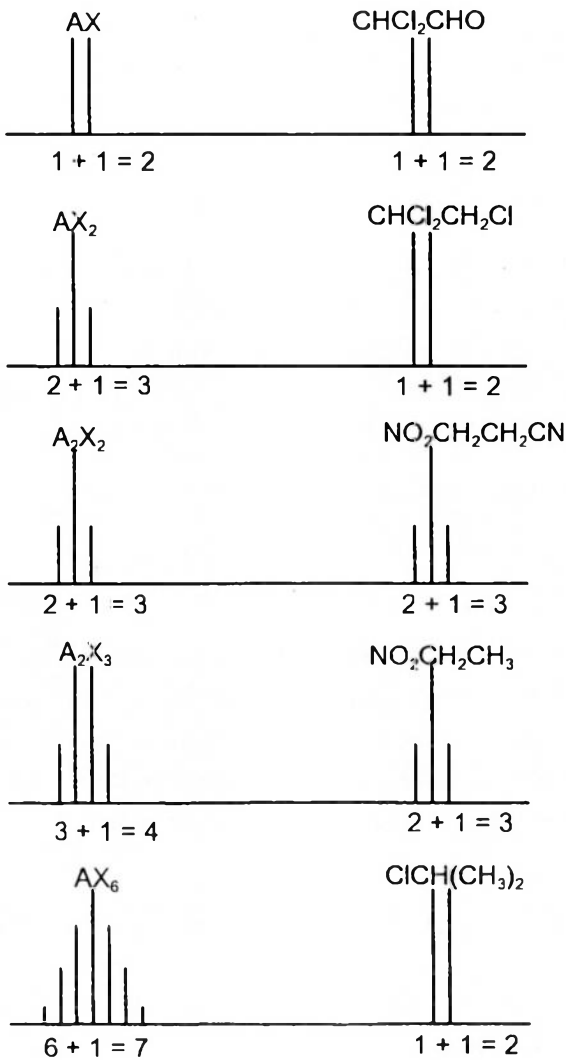
N	(N + 1)	Phổ bậc 1	Tỉ lệ chiều cao vạch bội
0	1	Nhóm vạch đơn (Singlet)	1
1	(1 + 1) = 2	Nhóm vạch kép (Doublet)	1 : 1
2	(2 + 1) = 3	Nhóm vạch tam (Triplet)	1 : 2 : 1
3	(3 + 1) = 4	Nhóm vạch tứ (Quartet)	1 : 3 : 3 : 1
4	(4 + 1) = 5	Nhóm vạch ngũ (Quintet)	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5	(5 + 1) = 6	Nhóm vạch lục (Sextet)	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
6	(6 + 1) = 7	Nhóm vạch thất (Septet)	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 5 : 1



Hình 9.27. **Phổ ^{1}H–NMR của nitroetan $NO_2CH_2CH_3$.**

https://tieulun.hopto.org

– Sau đây là một số ví dụ về các hệ bậc 1 dạng AX, AX_2, A_2X_2, A_2X_3, AX_6 (hình 9.28).



Hình 9.28. **Dạng của một số phổ bậc 1.**

https://tieulun.hopto.org

8.3. Phổ bậc cao

– Tất cả các loại phổ không thể phân tích được theo phổ bậc 1 gọi là *phổ bậc cao*. Hầu hết các loại phổ này có $(\nu_A - \nu_B) \approx j_{AB}$. Người ta kí hiệu các hạt nhân bằng các chữ cái liên tiếp nhau, ví dụ AB, ABC, A_2B. Việc phân tích loại phổ này phức tạp hơn phổ bậc 1, trong nhiều trường hợp không thể phân tích trực tiếp được.

Độc giả quan tâm xem thêm ở [14].

8.4. Các phương pháp hỗ trợ cho phân tích phổ

Khi phân tích các phổ bậc cao, việc phân tích phổ gặp khó khăn nhiều; để giảm khó khăn, người ta sử dụng một số kĩ thuật khác nhau trong quá trình đo máy. Một số phương pháp thông dụng:

8.4.1. Nâng cao tần số của máy ghi

$\Delta\nu$ tăng theo B_o nên phân tích phổ dễ dàng hơn

8.4.2. Thay đổi dung môi

Độ chuyển dịch hoá học của mỗi proton thay đổi nhiều phụ thuộc vào dung môi ghi phổ. Do thay đổi dung môi làm cho việc phân tích phổ dễ dàng hơn. Phương pháp này có hiệu quả cao khi tất cả các vạch phổ không tách được ra khỏi nhau hoàn toàn hoặc quá gần nhau, ví dụ, phổ của axit acrylic.

8.4.3. Thế isotop

Khi thay thế proton bởi đơteri sẽ làm đơn giản hoá phổ ^{1}H–NMR bởi vì đơteri không phải là hạt nhân từ nên không có tương tác với proton bên cạnh, điều đó sẽ giúp cho việc phân tích phổ dễ dàng hơn.

https://tieulun.hopto.org

8.4.4. Cộng hưởng từ kép

Để ghi phổ NMR, người ta sử dụng một trường cao tần B_1, có cường độ từ trường nhỏ đến mức không thể làm thay đổi được mức năng lượng. Sau đó người ta đưa vào một trường cao tần B_2 khác, có cường độ từ trường đủ lớn để làm thay đổi mức năng lượng, tần số ν_2 của nó phù hợp hoàn toàn (hay gần hoàn toàn) với đường cộng hưởng. Qua đây người ta có thể chứng minh được các tín hiệu này thuộc về proton nào trong phân tử hoặc có thể chứng minh được dấu của hằng số tương tác. Hiện tượng này gọi là cộng hưởng từ kép. Dựa theo cường độ của từ trường B_2, người ta phân chia làm 2 loại:

– B_2 mạnh dẫn đến triệt tiêu tương tác spin.

– B_2 yếu dẫn đến spin – tickling.

Độc giả có quan tâm xin xem thêm ở [14].

8.4.5. Tác nhân gây chuyển dịch

Đối với các phân tử phức tạp, nhiều khi tín hiệu phổ của các nhóm chập vào nhau, không phân giải được. Để phân tách chúng, người ta sử dụng phương pháp thêm một ít chất muối đất hiếm vào, nó tạo phức với chất mẫu đo dẫn đến làm tách được tín hiệu phổ. Các phức này được gọi là các tác nhân gây chuyển dịch.

9. Phổ NMR của các hạt nhân khác hạt nhân hiđro (^1H)

Ngoài hạt nhân ^1H còn có một số đồng vị khác cũng là các hạt nhân có $I = \frac{1}{2}$ như ^{11}B, ^{13}C, ^{14}N, ^{17}O, ^{19}F, ^{31}P,... do đó chúng cũng cho phổ NMR, mặc dù phạm vi ứng dụng của chúng có khác nhau.

https://tieulun.hopto.org

9.1. Phổ NMR ^{13}C (^{13}C–NMR)

Các hợp chất hữu cơ đều chứa nguyên tử cacbon. Trong tự nhiên, nguyên tử ^{13}C chiếm tỉ lệ 1,1%, nên phổ ^{13}C–NMR có ý nghĩa quan trọng, nó cho nhiều thông tin hơn về cấu tạo phân tử hơn phổ ^{1}H–NMR. Ví dụ, những nhóm chức không chứa ^{1}H trong phân tử thì không có tín hiệu trong phổ ^{1}H–NMR, nhưng nếu nhóm đó có chứa cacbon (=C=O) thì cho tín hiệu trong phổ ^{13}C–NMR.

Độ chuyển dịch hoá học trong phổ ^{13}C–NMR dao động trong phạm vi rộng hơn nhiều so với phổ ^{1}H–NMR, $\delta = 0 \div 250$ppm .

Số vạch phổ nhận được trong phổ ^{13}C–NMR:

Nhóm $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ (không chứa H) cho tín hiệu đơn (singlet).

Nhóm $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ (chứa 1H) cho tín hiệu kép (doublet) (1 + 1 = 2).

Nhóm $-CH_2-$ (chứa 2H), cho tín hiệu 3 vạch (triplet), 2 + 1 = 3.

Nhóm $-CH_3$ (chứa 3H), cho tín hiệu 4 vạch (quartet), 3 + 1 = 4.

9.2. Phổ ^{19}F–NMR

$I = \frac{1}{2}$, $\delta > 10$ppm , dung môi $CFCl_3$.

9.3. Phổ ^{14}N – NMR và ^{15}N–NMR

I = 1 đối với ^{14}N

$I = \frac{1}{2}$ đối với ^{15}N

$\delta = 0 \div 400$ppm, NO_3^- làm chất chuẩn.

https://tieulun.hopto.org

9.4. Phổ ^{11}B–NMR

$I = \frac{3}{2}$

$\delta = 0 \div 150ppm$

Chất chuẩn $(C_2H_5)_2OBF_3$.

9.5. Phổ ^{31}P–NMR

$I = \frac{1}{2}$; $\delta = 0 \div 700ppm$

Chất chuẩn ngoại H_3PO_4, PBr_3, $P(OC_6H_5)_3$, $HP(O)(OC_6H_5)_2$.

10. Các loại phổ NMR 2 chiều (2D–NMR), phổ NDE (1D), phổ NOESY (2D), 3 chiều (3D–NMR) và 4 chiều (4D–NMR)

Hiện nay, phương pháp NMR là một cộng cụ có hiệu quả cao ứng dụng trong nhiều ngành khoa học khác nhau: vật lí, hoá học, sinh học, dược học, y học, v.v... Nó đạt được nhiều thành tựu trong phạm vi chế tạo thiết bị, cải tiến phương pháp đo và ứng dụng. Một trong những thành tựu đạt được trong những năm gần đây là xây dựng được phương pháp phổ NMR 2 chiều (2D–NMR), 3 chiều (3D–NMR) và 4 chiều (4D–NMR) cho phổ không gian, phân tích được phổ tính vi, xác định cấu trúc rất hiệu quả. Hiện nay, thế hệ máy mới NMR thường từ $500 \rightarrow 800MHz$ là các loại 2D–NMR, 3D–NMR, 4D–NMR, phổ NOEY (2D).

Các loại phổ kế NMR này có các ưu điểm:

– Độ phân giải cao.

– Cho phép phân tích các phân tử phức tạp, các hỗn hợp phức tạp nhanh, dễ dàng, chính xác.

– Cho phép nghiên cứu cấu trúc tinh vi, phổ phức tạp, phổ có hình ảnh không gian 3 chiều, v.v...

https://tieulun.hopto.org

11. Ứng dụng của phép đo phổ NMR

Ngày nay, phổ NMR là một phương pháp phổ rất quan trọng, được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành khoa học và kĩ thuật khác nhau để:

– Phân tích định tính, nhận biết chất.

– Phân tích định lượng các chất, hỗn hợp chất.

– Xác định cấu trúc phân tử.

– Ứng dụng trong sinh học, hoá học, vật lí, y học, v.v...

– Nghiên cứu động học của phản ứng như các cân bằng tautome, liên kết hiđro, các chuyển hoá giữa các dạng cấu tạo khác nhau của phân tử.

– Nghiên cứu thuốc thử hữu cơ, phức chất, v.v...

https://tieulun.hopto.org

Chương 10

PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ CỘNG HƯỞNG SPIN ELECTRON

Phương pháp phổ cộng hưởng spin electron (Electron Spin Resonance, (ESR)) còn có tên gọi là phổ cộng hưởng thuận từ electron (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) và tên gọi phổ cộng hưởng từ electron (Electron Magnetic Resonance EMR).

Các chất thuận từ hấp thụ bức xạ kích thích có tần số nằm trong vùng vi sóng dẫn đến các bước chuyển giữa các mức năng lượng của electron có spin không cặp đôi. Sự phân tách các mức năng lượng từ được thực hiện nhờ sử dụng một từ trường tĩnh. Các nguyên tử có số lẻ electron hay các ion có vỏ electron bên trong được lấp đầy một phần, hoặc các phân tử có momen electron gây ra hiện tượng cộng hưởng spin electron. Phổ ESR được sử dụng để nghiên cứu các gốc tự do có electron không cặp đôi được hình thành do sự đồng li trong phân tử [6; 14]. Phương pháp ESR được Zavoiskii phát minh năm 1944.

1. Cơ sở lí thuyết của phương pháp [6; 14; 27]

1.1. Điều kiện cộng hưởng

Ngoài chuyển động obitan, mỗi electron còn có chuyển động riêng, gọi là chuyển động spin. Đặc trưng cho chuyển động spin là vector momen động lượng spin, $\vec{s}$. Vector $\vec{s}$ có ba thành phần trên ba trục của hệ tọa độ Đecac.

https://tieulun.hopto.org

Theo Cơ học lượng tử, $\vec{s}$ có toán tử $\hat{s}^2$ tương ứng; các thành phần cũng có toán tử tương ứng. Chỉ có toán tử $\hat{S}_z$ giao hoán với $\hat{s}^2$ và toán tử Hamintơn $\hat{H}$. Do đó chỉ xét $\hat{S}_z$. Electron có spin $s = \frac{1}{2}$ nên trị riêng của $\hat{s}_z$ có hai giá trị $M_s = -\frac{1}{2}$ và $M_s = +\frac{1}{2}$. Các giá trị riêng đó liên hệ với trạng thái spin của e như sau:

Khi $M_s = -\frac{1}{2}$, hàm sóng spin là β, kí hiệu ↓, được gọi là spin down (spin xuống).

Khi $M_s = +\frac{1}{2}$, hàm sóng spin là α, kí hiệu ↑, được gọi là spin up (spin lên).

Trong chuyển động spin của electron có momen từ spin electron $\vec{\mu_e}$. Vector này cũng có ba thành phần trên ba trục tọa độ Đecac, trong đó thành phần trên trục z được chú ý, là μ_e^z. Độ lớn của μ_e^z được tính theo biểu thức sau:

$$\mu_e^z = -M_s.g.\beta \qquad (10.1)$$

Ở đây: β là magneton

$$\beta = \frac{eh}{4\pi mc} = 0,9723.10^{-20}\ \text{erg/G} \qquad (10.2)$$

Trong đó:

e là điện tích electron;

m là khối lượng electron;

c là tốc độ ánh sáng;

h là hằng số Planck;

https://tieulun.hopto.org

g là hệ số tỉ lệ, là hàm số của môi trường electron, đôi khi còn được gọi là yếu tố phân tách phổ hay yếu tố phân tách Lande, đối với electron tự do g = 2,0023;

G là đơn vị từ trường (Gauss).

– Khi đặt từ trường ngoài B_o dọc theo trục z, thành phần μ_e^z song song với từ trường ngoài.

– Trong trường hợp chưa có từ trường ngoài thì cả hai trạng thái spin $S = \pm\frac{1}{2}$ đều có chung một mức năng lượng. Khi có từ trường ngoài dọc theo trục z, nó tác dụng với momen từ của electron phân tích thành 2 mức theo hiệu ứng Zeeman. Năng lượng tác dụng E được tính theo công thức.

$$E = -\mu_e^z.B_o = +M_s.g.\beta.B_o \qquad (10.3)$$

Thay giá trị $M_s = \pm\frac{1}{2}$ vào (10.3) ta có:

$$E_1 = -\frac{1}{2}g.\beta.B_o \quad \left(\text{ứng với } M_s = -\frac{1}{2}\right)$$

$$E_2 = +\frac{1}{2}g.\beta.B_o \quad \left(\text{ứng với } M_s = +\frac{1}{2}\right)$$

Hiệu số 2 mức năng lượng (hình 10.1).

$$\Delta E = E_2 - E_1 = g.\beta.B_o = h\nu \qquad (10.4)$$

Từ đó, ta có:

$$\nu = \frac{g.\beta.B_o}{h} \qquad (10.5)$$

https://tieulun.hopto.org

Hay:

$$\gamma_E = \frac{\nu}{B_o} = \frac{g.\beta}{h} \qquad (10.6)$$

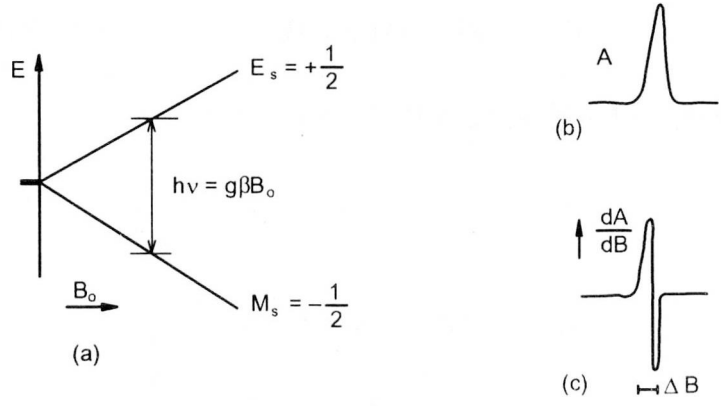
Ở đây:

ΔE là năng lượng cộng hưởng.

ν là tần số cộng hưởng.

γ_E là hệ số tỉ lệ giữa tần số cộng hưởng và cường độ từ trường ngoài.

Trên hình 10.1 chỉ ra sự phân tách mức năng lượng của spin electron trong từ trường ngoài, các đường cong hấp thụ (hình 10.1.a) và dẫn xuất (hình 10.1.b).



Hình 10.1

a. Sự phân tách phương trình Spin của electron trong từ trường ngoài B_o.

b. Tín hiệu hấp thụ phổ ESR thu được khi tần số không đổi.

c. Tín hiệu dẫn xuất phổ ESR từ trường hấp thụ có cường độ A theo cường độ từ trường B_o.

https://tieulun.hopto.org

Từ phương trình (10.5) ta thấy: Tần số cộng hưởng ν phụ thuộc vào từ trường ngoài B_o.

Để đạt được điều kiện cộng hưởng, về mặt kĩ thuật ta giữ ν = const thay đổi B_o. Thông thường ν = 9500MHZ tương ứng với bức xạ vùng vi sóng và B_o = 3400G. Hình 10.1 chỉ ra sự phân tách các mức năng lượng của spin electron trong từ trường ngoài B_o, các đường cong hấp thụ (đường cong dạng vi phân (b)) và đường cong dẫn xuất (đường cong dạng tích phân (c)).

1.2. Tương tác siêu tinh vi spin – spin [14; 27]

– Các electron chuyển động xung quanh hạt nhân, do đó trong trường hợp hạt nhân từ có momen spin hạt nhân I thì sẽ xảy ra sự tương tác giữa momen spin electron với momen spin hạt nhân. Trong hoá học, sự tương tác này rất quan trọng, nó là tương tác spin – spin (hay tương tác siêu tinh vi) có thể dùng để chứng minh các gốc tự do. Hằng số tương tác Spin – Spin có dạng: AIS (I – Spin hạt nhân, S – Spin electron, A – hằng số tương tác).

– Phương trình cộng hưởng spin electron theo hiệu ứng Zeeman có thể biểu diễn dưới dạng toán tử Hamilton:

$$\hat{H} = \gamma.\beta.B_o.S \qquad (10.7)$$

Trong đó: $\hat{H}$ là toán tử Hamilton

– Nếu tính đến sự tương tác spin – spin giữa electron và hạt nhân thì phương trình (10.7) có dạng:

$$\hat{H} = g.\beta.B_o.S + A.I.S \qquad (10.8)$$

Nếu chọn hướng từ trường B_o theo trục z thì phương trình (10.8) được viết:

https://tieulun.hopto.org

$$\hat{H} = g\beta B_o S_z + A I_z S_z \qquad (10.9)$$

Hay: $$\hat{H} = g\beta B_o . m_S + A m_I m_S \qquad (10.10)$$

Ở đây:

m_I là số lượng tử từ hạt nhân có (2I + 1) giá trị –I, –I + 1,..., +I.

m_S là số lượng tử electron cũng có (2S + 1) giá trị –S, –S + 1,..., +S.

Phương trình (10.10) có thể viết lại thành:

$$\hat{H} = g.\beta.\left(B_o + \frac{A m_I}{g\beta} \right) m_S \qquad (10.11)$$

– Trong quá trình cộng hưởng sự chuyển dời spin electron thay đổi độ lớn $\Delta m_S = \pm 1$, còn spin hạt nhân không thay đổi $\Delta m_S = 0$.

Để minh họa phương trình trên, ta hãy xem xét trường hợp nguyên tử hiđro gồm một hạt nhân và một electron. Khi không có từ trường ngoài thì electron độc thân nằm ở một mức năng lượng, nhưng khi đặt nguyên tử hiđro vào một từ trường ngoài B_o sẽ phân tích thành 2 mức năng lượng ứng với $m_S = \pm \frac{1}{2}$ tương ứng với một bước nhảy năng lượng và cho một tín hiệu phổ (hình 10.2).

Do electron chuyển động xung quanh hạt nhân hiđro có $I = +\frac{1}{2}$ và $m_S = \pm \frac{1}{2}$ cho nên sẽ xảy ra sự tương tác giữa Spin electron và spin hạt nhân. Sự tương tác này dẫn đến sự phân tách thành bốn mức năng lượng và dựa theo phương trình (10.8) có thể viết:

https://tieulun.hopto.org

$$E_4\left(m_S = +\frac{1}{2};\ m_I = +\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}g\beta B_o + \frac{1}{4}A$$

$$E_3\left(m_S = +\frac{1}{2};\ m_I = -\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}g\beta B_o - \frac{1}{4}A$$

$$E_2\left(m_S = -\frac{1}{2};\ m_I = -\frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2}g\beta B_o + \frac{1}{4}A$$

$$E_1\left(m_S = -\frac{1}{2};\ m_I = +\frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2}g\beta B_o - \frac{1}{4A}$$

Ở đây:

B_o là cường độ từ trường;

A là hằng số tương tác.

– Độ lớn của các mức năng lượng thay đổi theo thứ tự:

$$E_1 < E_2 < E_3 < E_4$$

Chúng tương ứng với hai bước nhảy năng lượng và cho hai tín hiệu phổ ESR (hình 10.2).

– Theo quy tắc $\Delta m_S = \pm 1$ và $\Delta m_I = 0$, hai bước nhảy đó là:

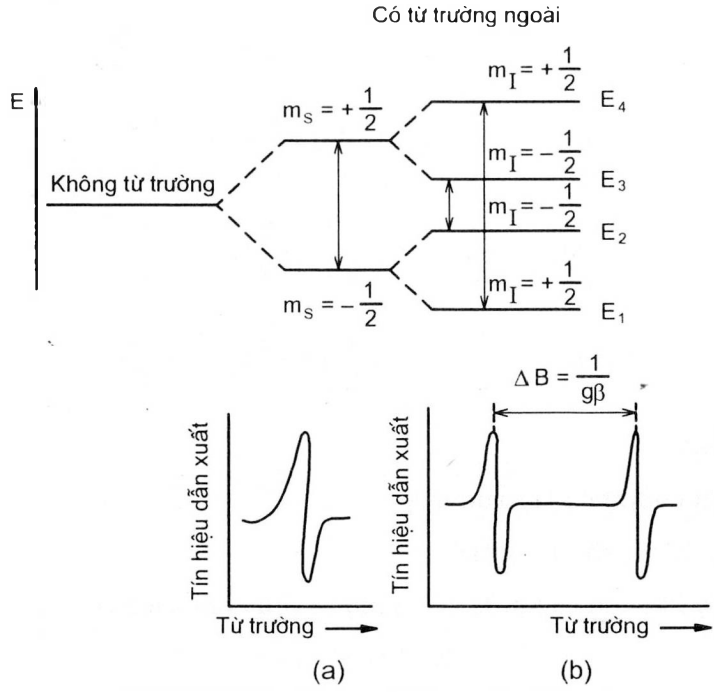
$$\Delta E_2 = (E_3 - E_2) = +\frac{1}{2}g\beta B_o - \frac{1}{4}A + \frac{1}{2}g\beta B_o - \frac{1}{4}A$$

$$\Delta E_2 = h\nu_2 = g\beta B_o - \frac{1}{2}A = h\nu - \frac{1}{2}A = g\beta B_2$$

Suy ra: $B_2 = \dfrac{h\nu}{g\beta} - \dfrac{A}{2g\beta}$

Khi giữ ν không đổi (ν = const), thì giá trị B_2 khác B_o (phương pháp quét trường).

https://tieulun.hopto.org



***Hình 10.2.* Phổ ESR của nguyên tử hiđro**

a) Sự phân tách mức năng lượng của electron trong từ trường ngoài và tín hiệu phổ ESR của nó.

b) Sự tương tác của Spin electron và Spin hạt nhân trong từ trường ngoài và tín hiệu phổ ESR của nó.

$$\Delta E_1 = (E_4 - E_1) = \frac{1}{2}g\beta B_o + \frac{1}{4}A + \frac{1}{2}g\beta B_o + \frac{1}{4}A$$

$$\Delta E_1 = h\nu_1 = g\beta B_o + \frac{1}{2}A = h\nu + \frac{1}{2}A = g\beta B_1$$

Suy ra: $B_1 = \frac{h\nu}{g\beta} + \frac{A}{2g\beta}$

Trong đó: B_1 khác B_o khi $\nu = const.$

https://tieulun.hopto.org

Như vậy, hai tín hiệu phổ ESR nằm ở 2 mức từ trường khác nhau, hiệu số của chúng là:

$$\Delta B = (B_1 - B_2) = \frac{A}{g\beta} \qquad (10.12)$$

Hằng số tương tác A là thước đo đặc trưng S của hàm sóng của electron ở vị trí hạt nhân.

– Một ví dụ khác là trường hợp đơteri có I = 1. Sự tương tác giữa spin electron và spin hạt nhân đã làm tách ra thành sáu mức năng lượng vì đơteri có I = 1, do đó m_S có (2I + 1) = 2.1 + 1 = 3. Ba giá trị khác nhau: $m_I = 1; 0; -1$, các mức năng lượng đó là:

$$E_6\left(m_S = +\frac{1}{2};\ m_I = +1\right) = \frac{1}{2}g\beta B_o + \frac{1}{2}A$$

$$E_5\left(m_S = +\frac{1}{2};\ m_I = 0\right) = \frac{1}{2}g\beta B_o$$

$$E_4\left(m_S = +\frac{1}{2};\ m_I = -1\right) = \frac{1}{2}g\beta B_o - \frac{1}{2}A$$

$$E_3\left(m_S = -\frac{1}{2};\ m_I = 0\right) = -\frac{1}{2}g\beta B_o + \frac{1}{2}A$$

$$E_2\left(m_S = -\frac{1}{2};\ m_I = 0\right) = -\frac{1}{2}g\beta B_o$$

$$E_1\left(m_S = -\frac{1}{2};\ m_I = 0\right) = -\frac{1}{2}g\beta B_o - \frac{1}{2}A$$

– Theo quy tắc $\Delta m_S = \pm 1$ và $\Delta m_I = 0$ sẽ xuất hiện ba bước nhảy electron và sinh ra ba tín hiệu phổ ESR (hình 10.3).

https://tieulun.hopto.org

Ba bước nhảy electron là:

$$\Delta E_1 = (E_6 - E_1) = \frac{1}{2}g\beta B_o + \frac{1}{2}A + \frac{1}{2}g\beta B_o + \frac{1}{2}A$$

$$\Delta E_1 = g\beta B_o + A = h\nu + A = g\beta B_1$$

Suy ra: $B_1 = \frac{h\nu}{g\beta} + \frac{A}{g\beta}$

Ở đây B_1 khác với B_o khi ν = const.

$$\Delta E_2 = (E_5 - E_2) = \frac{1}{2}g\beta B_o + \frac{1}{2}g\beta B_1 = g\beta B_o$$

$$\Delta E_2 = g\beta B_o = h\nu = g\beta B_2$$

Suy ra: $B_2 = B_o = \frac{h\nu}{g\beta}$

$$\Delta E_3 = (E_4 - E_3) = \frac{1}{2}g\beta B_o - \frac{1}{2}A + \frac{1}{2}g\beta B_o - \frac{1}{2}A$$

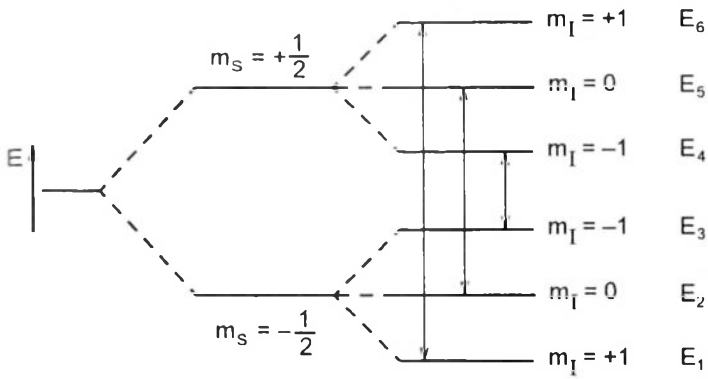
$$\Delta E_3 = g\beta B_o - A = h\nu - A = g\beta B_3$$

Suy ra: $B_3 = \frac{h\nu}{g\beta} - \frac{A}{g\beta}$

Như vậy, ba tín hiệu nằm ở 3 mức từ trường khác nhau, hiệu số ΔB là:

$$\Delta B = (B_2 - B_3) = (B_1 - B_2) = \frac{A}{g\beta} \qquad (10.13)$$

https://tieulun.hopto.org



(a)

(b)

Hình 10.3

a. Mức năng lượng tương tác giữa spin electron và spin hạt nhân của đơteri;

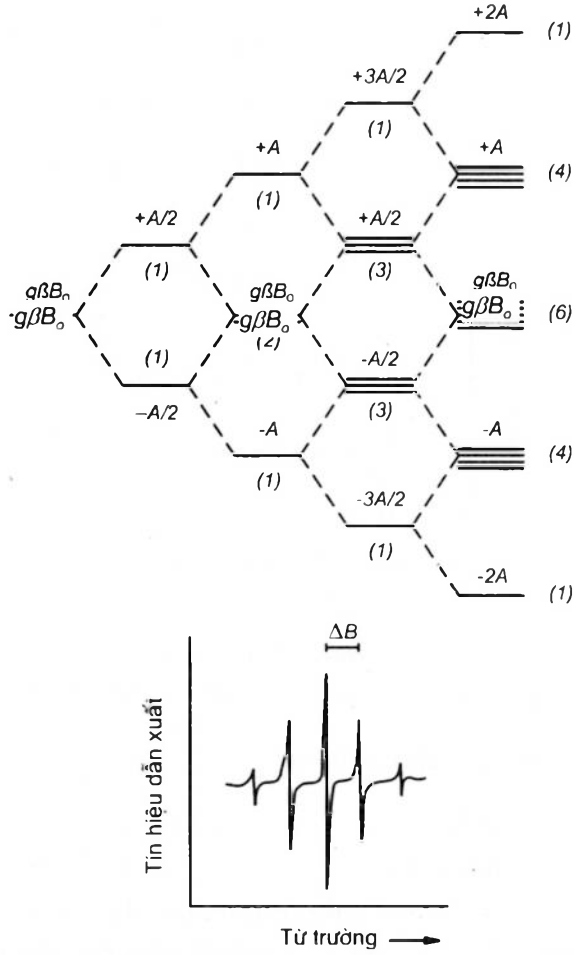
b. Các tín hiệu phổ ESR của đơteri.

- Trong trường hợp tổng quát: Trường hợp có n hạt nhân tương đương có spin I_i và m hạt nhân tương đương có spin I_j tương tác với nhau thì số đỉnh phổ tối đa được tính bằng $(2nI_i + 1)(2mI_j + 1)$. Còn trường hợp một electron riêng lẻ tương tác với n hạt nhân có số lượng tử spin I thì số đỉnh tối đa là

https://tieulun.hopto.org

(2nI + 1), ví dụ gốc CH_4 có số đỉnh phổ là $\left(2 \cdot 4 \cdot \frac{1}{2} + 1\right) = 5$ đỉnh.

Sự phân tách các mức năng lượng của nó và phổ ESR chỉ ra ở hình 10.4.



Hình 10.4. **Sơ đồ phân tách mức năng lượng ở gốc metan $\dot{C}H_4$ và tín hiệu phổ ESR**

https://tieulun.hopto.org

1.3. Tương tác dipol – dipol.

1.4. Xác định giá trị g.

1.5. Hình dạng và bề rộng đường cong phổ ESR.

1.6. Phổ kế ESR

Các mục 10.1.3 → 10.1.6 độc giả nào quan tâm xem ở [14].

2. Ứng dụng phổ ESR

Phổ ESR có những ứng dụng trong các lĩnh vực sau:

– Nghiên cứu các gốc hữu cơ (nguyên tử hiđro, đơteri và nitơ, gốc OH và OD, gốc NH_2 và ND_2, phổ của gốc hiđrocacbon bão hoà, phổ của olefin, phổ của benzen, phổ của ankyl halogen, phổ của ancol, phổ của amin, phổ của andehit, axeton, axit [14].

– Ứng dụng phổ ESR nghiên cứu polime.

– Ứng dụng phổ ESR nghiên cứu sinh học và hoá sinh.

– Ứng dụng phổ ESR nghiên cứu các phức kim loại [6].

– Phân tích cấu trúc phân tử [27].

– Xác định định lượng.

– Nghiên cứu động học của phản ứng.

https://tieulun.hopto.org

Chương 11

PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ KHỐI LƯỢNG

1. Đặc điểm của phương pháp [6; 14; 27]

Phương pháp phổ khối lượng (Mass Spectroscopy MS) là phương pháp phân tích được sử dụng rộng rãi hiện nay trong Hoá học. Phương pháp này nghiên cứu các chất bằng cách đo chính xác khối lượng phân tử của nó. Chất nghiên cứu trước tiên được chuyển thành trạng thái hơi, sau đó được chuyển thành ion bằng những phương pháp thích hợp. Các ion tạo thành được đưa vào nghiên cứu trong bộ phận phân tích của khối phổ kế.

Tùy theo loại điện tích của ion đem nghiên cứu mà người ta phân biệt thành 2 loại khối phổ kế: khối phổ kế ion dương và khối phổ kế ion âm. Loại khối phổ kế ion dương (làm việc với ion dương) cho nhiều thông tin hơn về chất nghiên cứu nên được sử dụng phổ biến hơn.

Người ta có thể sử dụng phương pháp đo phổ khối lượng để nghiên cứu tất cả các nguyên tố hay hợp chất có thể biến thành dạng khí hay hơi.

Đối với các chất vô cơ, phương pháp phân tích phổ khối lượng thường được dùng để nghiên cứu thành phần đồng vị hoặc để xác định hàm lượng vết các chất nghiên cứu.

Đối với các hợp chất hữu cơ, phương pháp phân tích phổ khối lượng thường được sử dụng trong quá trình nhận biết chất hoặc phân tích cấu trúc phân tử.

https://tieulun.hopto.org

2. Nguyên tắc chung của phương pháp (phương pháp ion hoá bằng va chạm electron)

Khi cho các phân tử ở trạng thái khí va chạm với một chùm electron có năng lượng cao (50 – 80eV) thì từ các phân tử sẽ bị bật ra 1 hay 2 electron, nó trở thành các ion có điện tích +1 (chiếm tỉ lệ lớn) và +2.

Giả thiết phân tử chất nghiên cứu là ABC thì:

$$ABC + e \xrightarrow{\text{Chùm e bắn phá}} \begin{cases} ABC^{+\bullet} + 2e & (1) \\ ABC^{+2} + 3e & (2) \end{cases}$$

Loại ion $ABC^{+\bullet}$ được gọi là ion gốc hay ion phân tử, trùng với mảnh lớn nhất.

Khi các ion phân tử $ABC^{+\bullet}$ tiếp tục va chạm với chùm electron có năng lượng cao thì chúng sẽ bị phá vỡ thành nhiều mảnh ion, thành các gốc hoặc các phân tử trung hoà khác nhau. Quá trình này được gọi là quá trình phân mảnh (fracmentation):

$$ABC^{+\bullet} \rightarrow A^{+} + BC^{\bullet}$$

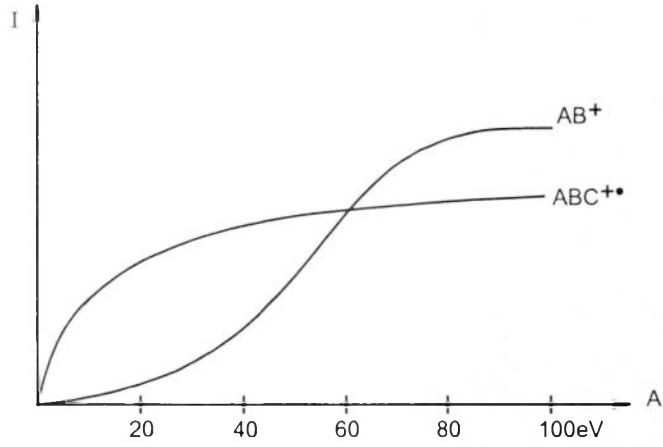
$$ABC^{+\bullet} \rightarrow AB^{+} + C^{\bullet}$$

$$\rightarrow A^{+} + B$$

– Năng lượng của quá trình phân mảnh 30 – 100eV, cao hơn nhiều năng lượng ion hoá của phân tử (8 – 15eV). Quá trình biến các phân tử trung hoà thành các ion được gọi là sự ion hoá.

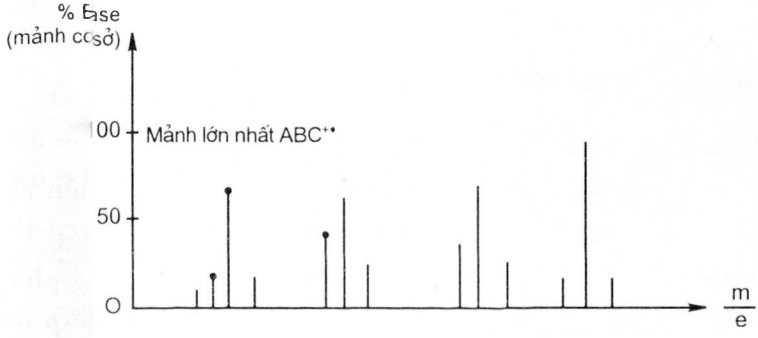
Hình 11.1 cho thấy: Xác suất có mặt của các ion phụ thuộc vào năng lượng va chạm ở phân tử. Năng lượng ~15eV thì ion phân tử ABC^{+} đạt cực đại nhưng các mảnh ion AB^{+} tiếp tục tăng đến năng lượng ~ 70eV thì tăng chậm và đạt giá trị cực đại.

https://tieulun.hopto.org



Hình 11.1. **Xác suất có mặt ion mảnh ở axeton**

– Số khối $\frac{m}{e}$ (m là khối lượng, e là điện tích) được gọi là số khối Z. Phổ khối lượng được biểu diễn theo sự phụ thuộc của cường độ phổ khối lượng I và số khối Z, tức $I = f\left(\frac{m}{e}\right)$ (hình 11.2)



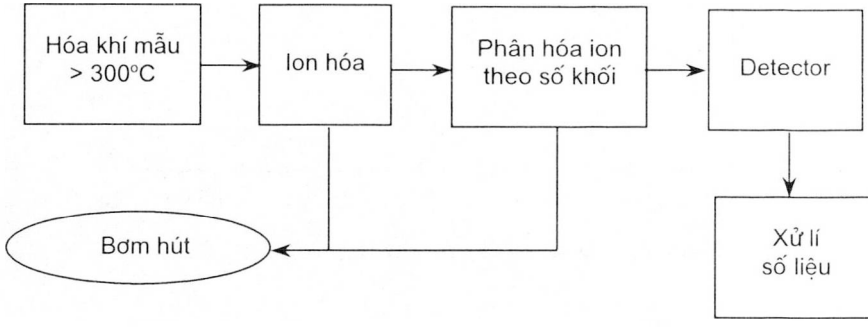
Hình 11.2. **Phổ khối lượng.**

https://tieulun.hopto.org

3. Kĩ thuật thực nghiệm

Khối phổ kế được J. Thompson (Anh) chế tạo lần đầu tiên vào năm 1912, đến năm 1939 được F.W. Aston hoàn thiện.

Sơ đồ có tính nguyên lí cấu tạo chung của khối phổ kế được trình bày ở hình 11.3.



Hình 11.3. **Sơ đồ khối của khối phổ kế**

Trong khối phổ kế, các quá trình lần lượt xảy ra như sau:

3.1. Hoá khí mẫu

Mẫu có thể ở dạng khí, lỏng, rắn. Mẫu được nạp vào buồng kín có áp suất $10^{-5} - 10^{-7}$mmHg và nhiệt độ đốt nóng đến 300^0C. Mẫu được biến thành thể hơi.

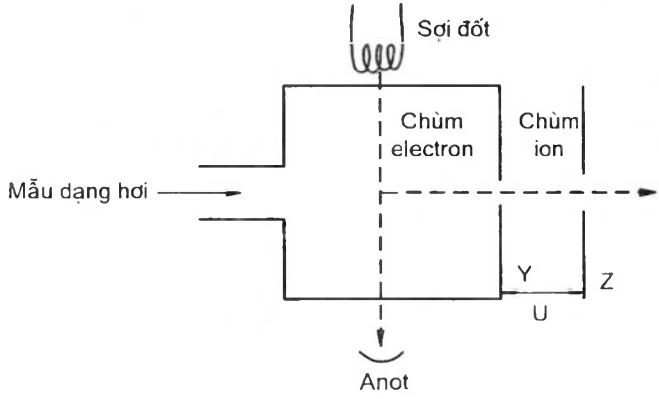
3.2. Ion hoá mẫu

Mẫu ở dạng hơi được dẫn vào buồng ion hoá để biến các phân tử trung hoà thành các ion. Quá trình ion hoá có thể thực hiện theo một số phương pháp khác nhau: phương pháp va chạm electron, phương pháp ion hoá học, phương pháp ion hoá trường, phương pháp ion hoá proton và phương pháp bắn phá ion.

https://tieulun.hopto.org

Sau đây ta chỉ xét phương pháp phổ biến nhất là phương pháp va chạm electron.

Mẫu chất ở dạng hơi được dẫn vào buồng, ở đây dòng electron mang năng lượng cao chuyển động vuông góc với mẫu và xảy ra sự va chạm giữa chúng, biến các phân tử trung hoà thành các phân tử nhỏ hơn hoặc ion mảnh. Năng lượng của chùm electron vào khoảng 10 – 100eV. Sau đó, dòng ion mới được tạo ra, chạy qua điện trường e để tăng tốc độ chuyển động, thế của điện trường được gọi là *thế tăng tốc* U (hình 11.4).



***Hình 11.4.* Sơ đồ buồng ion hoá theo phương pháp va chạm electron**

Độc giả quan tâm đến các phương pháp ion hoá học, phương pháp ion hoá trường, phương pháp ion hoá photon, phương pháp bắn phá ion xin xem ở [14].

3.3. Tách các ion theo số khối

Các ion hình thành có số khối $\left(\frac{m}{e}\right)$ được phân tách ra khỏi nhau bằng các thiết bị khác nhau như: thiết bị phân tách ion

https://tieulun.hopto.org

hội tụ lớn, thiết bị phân tách ion hội tụ kép, thiết bị phân tách ion tứ cực.

Sau đây ta xét thiết bị phân tách ion hội tụ đơn. Thiết bị dùng một từ trường đồng nhất của một nam châm hình quạt, có từ trường B (hình 11.5).

Thiết lập phương trình cơ bản của phép đo khối phổ: Động năng của một ion có khối lượng m và điện tích z được tăng tốc với thế U được biểu diễn theo phương trình:

$$\underbrace{zU}_{\text{công điện}} = \underbrace{\frac{1}{2}mv^2}_{\text{động năng}} \qquad (11.1)$$

v là tốc độ chuyển động của ion.

Khi ion chuyển động trong từ trường B_0 thì lực tác dụng ở góc phải đối với hướng chuyển động buộc nó phải chuyển động theo một đường tròn bán kính r theo phương trình:

$$B_0zv = \frac{m.v^2}{r} \qquad (11.2)$$

(lực hướng tâm) (lực li tâm)

$$(11.2) \rightarrow \qquad v = \frac{B_0zr}{m} \qquad (11.3)$$

Thay (11.3) vào (11.1) ta có:

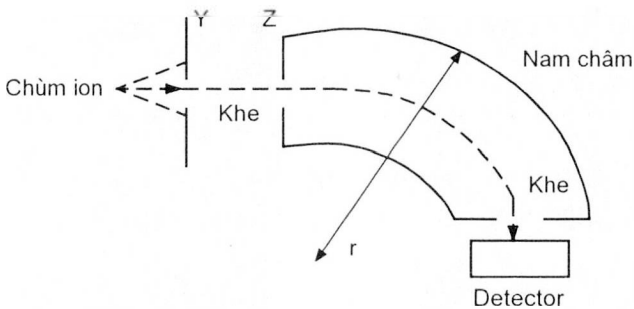
$$zU = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\cdot\left(\frac{B_0zr}{m}\right)^2 \rightarrow \left(\frac{m}{z}\right) = \frac{B_0^2.r^2}{2U} \qquad (11.4)$$

https://tieulun.hopto.org

(11.4) là phương trình cơ bản của phép đo MS. Từ phương trình (11.4) có các cách khác nhau để thu được các số khối $Z = \frac{m}{e}$ khác nhau:

– Giữ B_0, r hằng định, thay đổi thế tăng tốc U.
– Giữ B_0, U hằng định, thay đổi r.
– Giữ r, U hằng định, thay đổi từ trường B_0.

Trong 3 phương pháp này thì phương pháp giữ B_0, r hằng định, thay đổi thế tăng tốc U là cách đơn giản nhất; trong thực tế hay sử dụng phương pháp này để thu được các số khối $\left(\frac{m}{e}\right)$ khác nhau để vẽ phổ khối lượng $I = f\left(\frac{m}{e}\right)$.

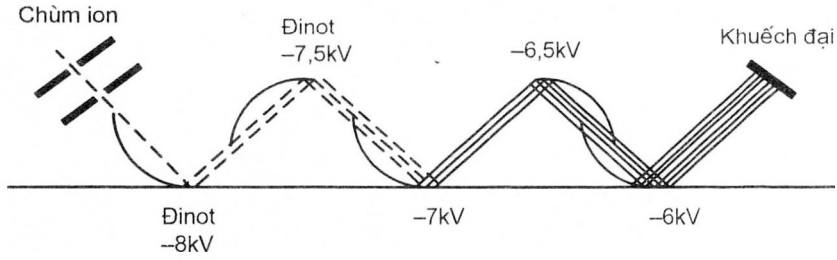


Hình 11.5. **Sơ đồ thiết bị phân tách ion hội tụ đơn.**

3.4. Detector

Các ion đi ra khỏi bộ phận tách có cường độ nhỏ (cỡ nanoampe nA) nên cần được khuếch đại để phát hiện. Một trong những thiết bị này là máy nhân electron. Nó tạo ra các electron thứ cấp khi có ion ban đầu đập vào bề mặt tấm kim loại. Độ khuếch đại khoảng 10^6 khi sử dụng 16 đinôt (hình 11.6).

https://tieulun.hopto.org



Hình 11.6. **Sơ đồ hoạt động của máy nhân electron**

3.5. Ghi tín hiệu

Các tín hiệu từ bộ khuếch đại truyền ra được nạp vào bộ nhớ máy tính và xử lí kết quả rồi in ra phổ.

Các phổ được biểu diễn dưới dạng phần trăm của vạch cao nhất được xem là 100% (%B); các đỉnh khác có cường độ nhỏ hơn được quy % theo vạch basic (100%B) (hình 11.2).

3.6. Sơ đồ cấu tạo của khối phổ kế

Khối phổ kế gồm 4 bộ phận chính (hình 11.7):

(1) Hoá khí mẫu các chất rắn hay lỏng được đưa vào buồng mẫu có áp suất 10^{-6}mmHg biến thành dạng khí. Lượng mẫu cần 0,1 – 1mg.

(2) Ion hoá: Dẫn dòng phân tử khí chạy qua một chùm electron có hướng vuông góc với nó để ion hoá, rồi đi qua điện trường U để tăng tốc.

(3) Tách ion theo khối lượng.

(4) Nhận biết các ion bằng detector.

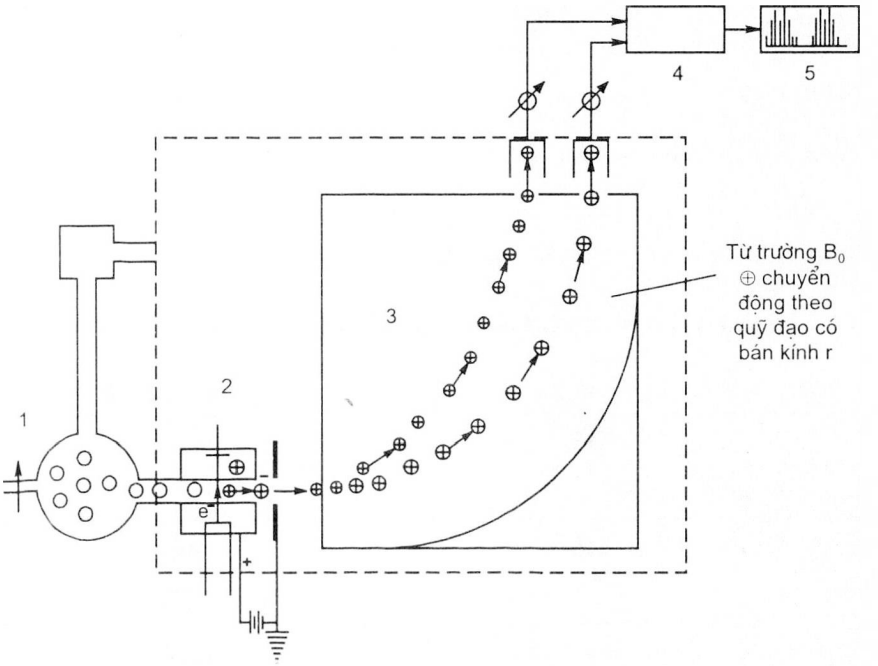
Độ phân giải của khối phổ kế: Để đánh giá chất lượng một khối phổ kế, người ta dùng khái niệm *độ phân giải* R.

https://tieulun.hopto.org

$$R = \frac{M}{\Delta M}$$

Ở đây M là khối lượng ion, ΔM là hiệu số khối lượng hai ion còn có thể tách khỏi nhau. Giá trị R càng lớn thì máy càng tốt.

Các máy có R ≥ 10.000 là có độ phân giải cao, dùng để xác định cấu tạo phân tử; còn các máy có giá trị R = 500 – 1500 thì chỉ dùng làm detector cho máy sắc kí. Máy hiện đại có R = 150.000.



Hình 11.7. Sơ đồ khối phổ kế

1 – Hoá khí mẫu; 2 – Buồng ion hoá; 3 – Tách ion theo khối lượng; 4 – Detector; 5 – Ghi phổ.

https://tieulun.hopto.org

4. Phân loại các ion

Trong phổ khối lượng có 4 loại ion sau:

4.1. Ion phân tử

Ion phân tử là ion có số khối lớn nhất, nó chính là khối lượng phân tử của chất mẫu. Người ta thường kí hiệu ion phân tử là M^+. Nếu ion phân tử là số chẵn chứng tỏ phân tử không chứa hoặc chứa một số chẵn nguyên tử nitơ, nếu là số lẻ thì chắc chắn phân tử chứa một số lẻ nguyên tử nitơ. Ngoài ra, cường độ (I) của ion phân tử tỉ lệ thuận với nồng độ hợp phần trong hỗn hợp nên có thể dựa vào đó để phân tích định lượng chất.

4.2. Ion đồng vị

Trong thiên nhiên, các nguyên tố hoá học đều tồn tại các đồng vị có tỉ lệ khác nhau (bảng 11.1).

Bảng 11.1. Số khối và tỉ lệ trong thiên nhiên

Nguyên tố	M	M^+	Tỉ lệ thiên nhiên (M^+/M)
C	12	13	0,011
H	1	2	0,0002
O	16	18	0,002
N	14	15	0,004
S	32	34	0,044
Ci	35	37	0,324
Br	79	81	0,981

https://tieulun.hopto.org

Từ bảng 11.1 ta thấy: một số nguyên tố có tỉ lệ giữa các đồng vị khá cao (Br, Cl, S...), cacbon có tỉ lệ đồng vị ^{13}C so với ^{12}C bằng 0,011. Do đó, trong hợp chất hữu cơ có công thức C_nH_{2n} thì tỉ lệ giữa các phân tử là:

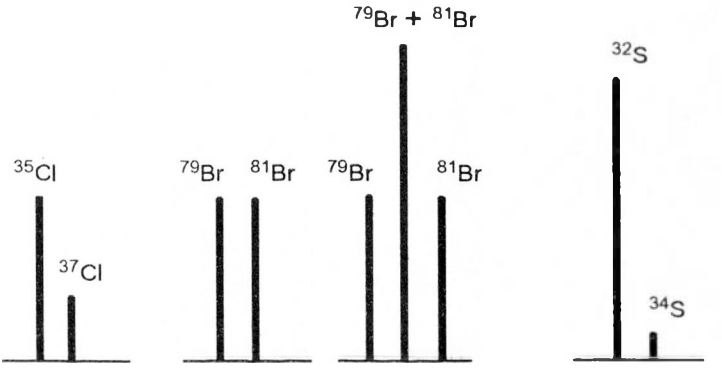
$^{12}C_nH_{2n}$ 1

$^{13}C^{12}C_{n-1}H_{2n}$ $0,011 \times n$

Tỉ lệ này thể hiện ra ở chiều cao các vạch phổ MS. Ion M^+ của $^{12}CH_{2n}$ (h), còn ion $(M + 1)^+$ của $^{13}C^{12}C_{n-1}H_{2n}$ có chiều cao h' thì:

$$\frac{h'}{h} = \frac{0,011 \times n}{1}$$

Do đó: $n = \dfrac{h'}{0,011 \times h}$



Hình 11.8. **Chiều cao vạch phổ ion phân tử của hợp chất chứa clo, brom và lưu huỳnh**

https://tieulun.hopto.org

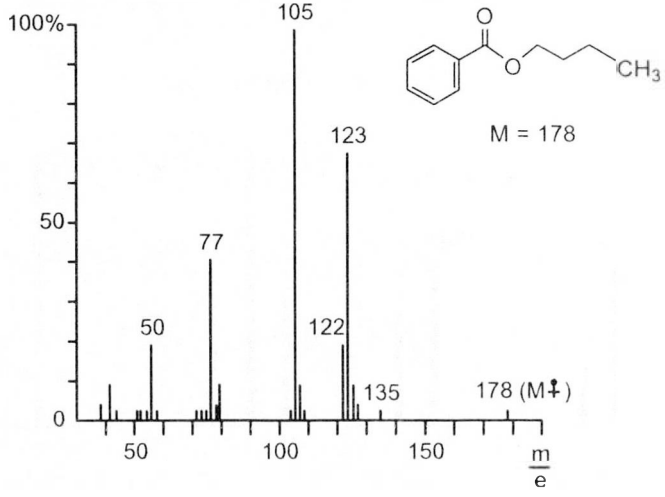
Vậy, dựa vào chiều cao các vạch phổ M^+ và $(M + 1)^+$ có thể tính được số nguyên tử cacbon (n) trong phân tử.

Tương tự, dựa vào chiều cao vạch phổ M^+ và $(M + 2)^+$ để tính số nguyên tử Br, Cl hay S trong các phân tử có chứa các nguyên tố trên.

Trên hình 11.8 có đưa ra chiều cao vạch phổ M^+ và $(M + 2)^+$ và $(M + 4)^+$ của phân tử chứa Br, Cl và S.

4.3. Ion mảnh

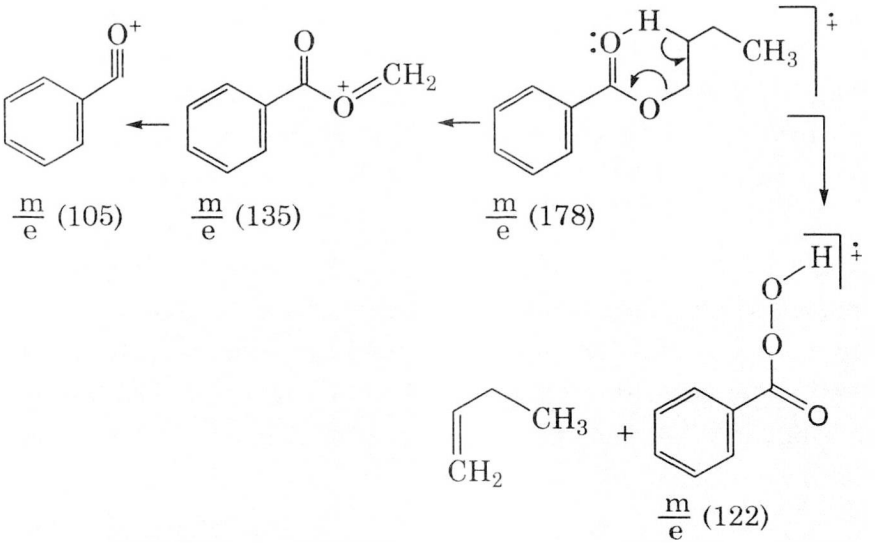
Khi va chạm với electron, các ion mảnh được tạo ra từ phân tử. Tùy theo năng lượng va chạm mà phân tử được vỡ thành nhiều mảnh khác nhau, thường thì năng lượng ~ 70eV. Ví dụ, phổ MS của phân tử *n*–butyl benzoat (hình 11.9):



Hình 11.9. **Phổ khối lượng của *n*–butyl benzoat**

https://tieulun.hopto.org

Tương ứng với cơ chế phân mảnh sau:



4.4. Ion metastabin

Muốn ghi được phổ thì các ion phải có thời gian sống nhất định. Một số ion xuất hiện như một bước trung gian giữa các ion có khối lượng m_1 và m_2 có thời gian sống ngắn không ghi được đầy đủ cường độ vạch phổ, nhưng cũng có thể phát hiện được sự có mặt của nó, được gọi là ion metastabin m^* mà:

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$$

Nhờ m^*, ta có thể khẳng định được m_2 là do m_1 sinh ra.

Để hiểu rõ hơn sự tạo ra 4 loại ion trên, ta xét tiếp quá trình phân mảnh trong quá trình bắn phá phân tử bằng chùm electron có năng lượng cao.

https://tieulun.hopto.org

Khi năng lượng của chùm electron bắn phá phân tử (electron gây sự ion hoá) vừa bằng năng lượng ion hoá của phân tử, thì dễ dàng gây nên sự ion hoá, electron phải truyền toàn bộ năng lượng cho phân tử. Sự kiện này có xác suất bé. Khi tăng năng lượng electron thì tăng khả năng va chạm đưa đến sự ion hoá tăng lên, do đó cường độ của các pic tăng lên. Khi tiếp tục tăng năng lượng thì phần lớn năng lượng dư có thể được chuyển cho ion phân tử tạo thành. Nếu năng lượng dư đủ lớn thì có thể gây ra sự bẻ gãy liên kết trong ion phân tử và tạo thành các mảnh ion. Thế năng cần thiết để các electron bắt đầu tạo được các mảnh ion gọi là thế năng xuất hiện các mảnh ion. Khi tăng năng lượng của chùm electron khá lớn thì không chỉ có thể bẻ gãy một liên kết mà có thể bẻ gãy nhiều liên kết, cho nhiều mảnh ion.

Sau đây xét trường hợp phân tử giả định BCDE gồm các nguyên tử B, C, D, E khác nhau. Khi va chạm với các electron có thể xảy ra các khả năng và các quá trình sau:

a. Quá trình ion hoá:

$$BCDE + e \rightarrow BCDE^{+} + 2e$$

b. Quá trình bẻ gãy các ion dương:

$$BCDE^{+} \rightarrow B^{+} + CDE^{\bullet}$$

$$BCDE^{+} \rightarrow BC^{+} + DE^{\bullet}$$

$$BC^{+} \rightarrow B^{+} + C^{\bullet}$$

Hay $BC^{+} \rightarrow B^{\bullet} + C^{+}$

$$BCDE^{+} \rightarrow DE^{+} + BC^{\bullet}$$

$$DE^{+} \rightarrow D^{+} + E^{\bullet}$$

https://tieulun.hopto.org

Hay $DE^+ \rightarrow D^\bullet + C^+$

$BCDE^+ \rightarrow BE^+ + CD^\bullet$ (*)

$BCDE^+ \rightarrow CD^+ + BE^\bullet$

c. Quá trình tạo ra các cặp ion

$BCDE^- \rightarrow BC^+ + DE^- + e$

d. Quá trình bắt cộng hưởng

$BCDE + e \rightarrow BCDE^-$

Như vậy, có thể có nhiều khả năng bẻ gãy các phân tử phức tạp tạo thành các mảnh ion khác nhau. Với khối phổ kế làm việc với ion dường thì chỉ có các ion dương mới bay được vào bộ phận tách, ở đó sẽ có sự phân li khối lượng và cuối cùng cho tín hiệu trên khối phổ đồ. Trong các sơ đồ bẻ gãy kể trên, các quá trình xảy ra theo (*) có mảnh ion tạo thành có liên kết mà trong phân tử ban đầu không có (ví dụ mảnh BE^+). Người ta nói: Trong quá trình phân mảnh đã có sự sắp xếp lại khi phân tử phân li. Sự sắp xếp lại này nói chung gây khó khăn cho việc giải phổ khối lượng.

e. Quá trình phản ứng ion – phân tử

Có một số trường hợp, trong khối phổ đồ có thể có các pic có khối lượng lớn hơn khối lượng phân tử của chất nghiên cứu. Điều này xảy ra do các quá trình phản ứng ion – phân tử (quá trình thứ cấp):

$$BCDE^+ + CDE^+ \rightarrow BCDEC^+ + CD^\bullet$$

Quá trình xảy ra theo các sơ đồ từ đầu đến (*) thường được gọi là phương hướng cắt đoạn, hay con đường cắt đoạn [27].

https://tieulun.hopto.org

Đây là đặc trưng quan trọng trong việc đồng nhất và xác định cấu trúc phân tử.

Trước khi xét đến vấn đề cơ chế phân mảnh và ứng dụng của phương pháp đo phổ khối lượng, ta xét kĩ hơn về độ phân giải (hay còn gọi là năng suất phân giải) của khối phổ kế.

Như công thức (11.5), độ phân giải (hay công suất phân giải) của khối phổ kế được định nghĩa là khả năng có thể phân biệt hai pic ứng với khối lượng gần nhau nhất là M và M + ΔM trên khối phổ kế:

$$R = \frac{M}{\Delta M} \qquad (11.5)$$

Từ (11.5) ta thấy, khi khối phổ kế có độ phân giải R càng cao thì càng cho phép ta phân biệt được 2 pic trên khối phổ đồ có khối lượng M và (M + ΔM) càng gần nhau.

Ví dụ, M = 28 có thể có 4 phân tử sau: CO, C_2H_4, N_2, CNH_2. Giá trị chính xác của 4 hợp chất được ghi ở bảng 11.2.

Từ bảng 11.2 ta tìm các giá trị R.

Bảng 11.2. **Giá trị chính xác của các hợp chất có khối lượng M = 28**

Công thức nguyên	Khối lượng M	ΔM
CNH_2	28,031300	0,012576
C_2H_4	28,018724	0,025152
N_2	28,006148	0,012576
CO	27,994915	0,011233
		0,023809
		0,036385

https://tieulun.hopto.org

Như vậy, để phân biệt được hai tín hiệu của C_2H_4 và CO cần có năng suất phân giải:

$$R = \frac{28}{0{,}036385} \approx 770$$

Nhưng để phân biệt được tín hiệu của ion phân tử hai hợp chất N_2 và CO ta cần có năng suất phân giải:

$$R = \frac{28}{0{,}011233} \approx 2500$$

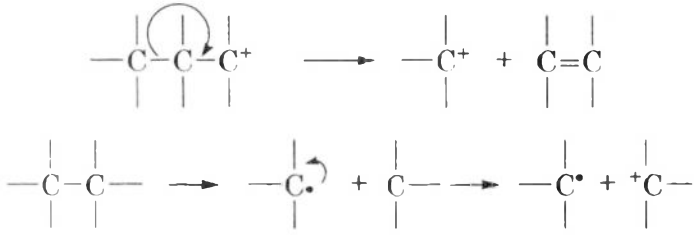
Nghĩa là: cần có máy có năng suất phân giải gấp khoảng 3 lần so với khi cần phân biệt C_2H_4 và CO.

5. Cơ chế phân mảnh

Trước khi xét sự phân mảnh trên một số hợp chất cụ thể trong phương pháp đo phổ khối lượng, ta xét cơ chế phân mảnh phân tử của các loại cơ chế phân mảnh chính sau:

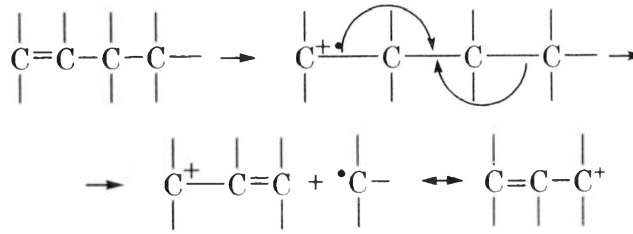
5.1. Tách ankyl [14]

5.2. Tách olefin

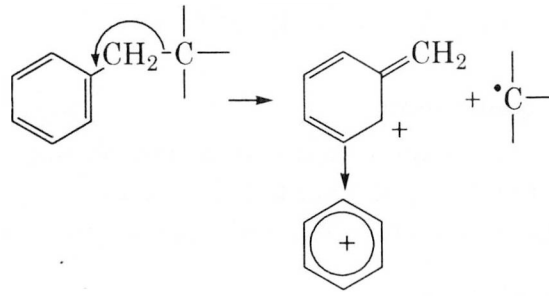


https://tieulun.hopto.org

5.3. Tách allyl

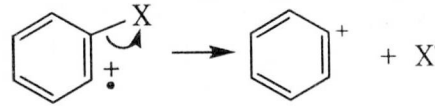


5.4. Tách ion tropylium (vòng thơm)



5.5. Tách đồng li

(X: Halogen, OH, SH, NH_2, OR)



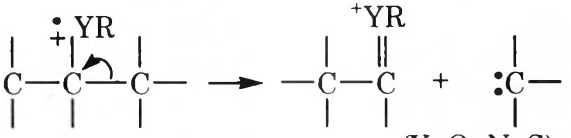
(X: Halogen, NO_2)

https://tieulun.hopto.org

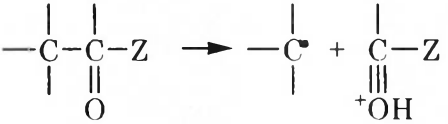
5.6. Tách dị li

(X: Halogen, NO_2)

5.7. Tách vị trí α đối với nhóm C–Y và C–O

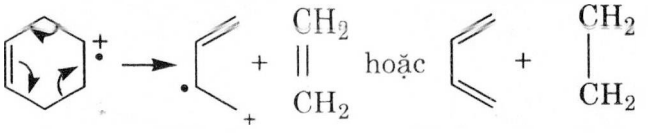


(Y: O, N, S)



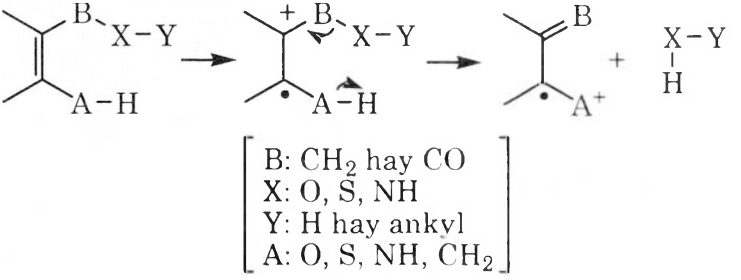
(Z: ankyl, aryl, H, OR, NH_2)

5.8. Tách Retro – Diels – Alder



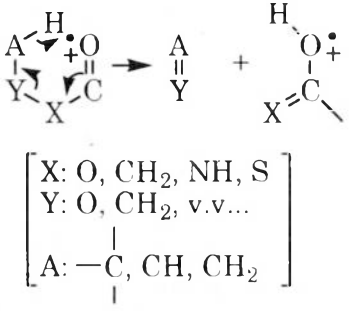
https://tieulun.hopto.org

5.9. Tách phân tử trung hoà bằng chuyển vị liên kết đôi cis hay vòng thơm thế ortho

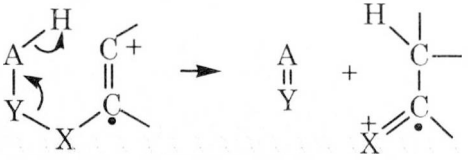


5.10. Chuyển vị McLaferty

5.10.1. Nhóm cacbonyl

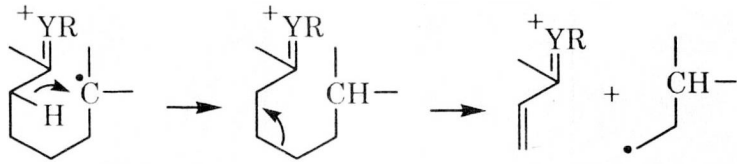


5.10.2. Vòng thơm và anken



https://tieulun.hopto.org

5.11. Chuyển vị tách gốc



(Y: O, NH, S)

Chú ý: Khi viết cơ chế phân mảnh phân tử cần chú ý:

– Các ion mảnh bao giờ cũng được hình thành từ ion phân tử hoặc ion lớn, không bao giờ từ phân tử trung hoà.

– Bảo đảm cân bằng điện tích giữa hai vế phương trình, ví dụ, vế phải có dấu + và gốc (•) thì vế trái cũng phải có dấu + và gốc (•).

– Các ion hình thành luôn tồn tại ở dạng bền (ví dụ, $-C \equiv \overset{+}{O}$, $-CH=O\overset{+}{H}$,...

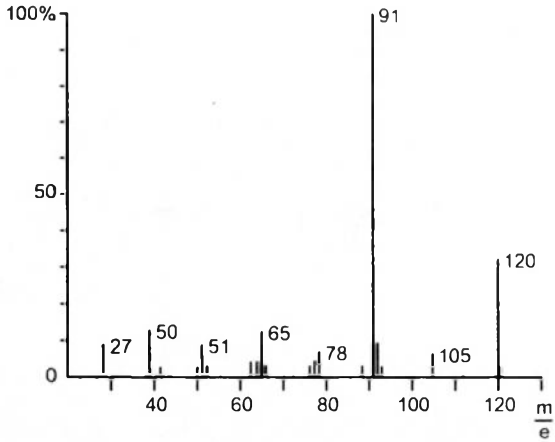
6. Phổ khối lượng của một số hợp chất [14]

Để minh họa cho phép đo MS, xét một số phổ khối lượng cho một số hợp chất.

6.1. Ankylbenzen

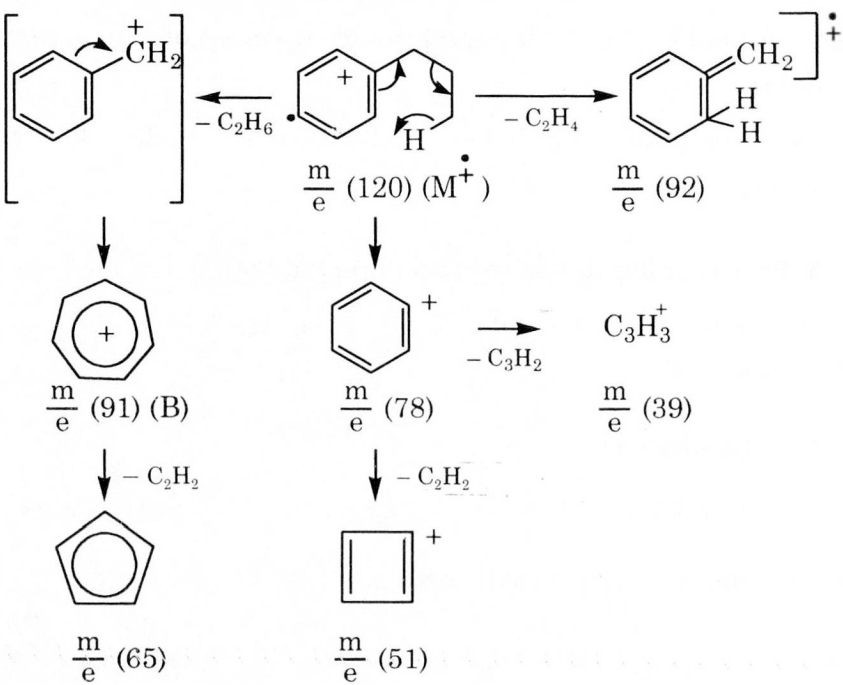
Có các số khối $\frac{m}{e}$ = 39; 50; 51; 65; (76), 77, (78), 91,... Ví dụ, phổ khối lượng của *n*–propylbenzen (hình 11.10).

https://tieulun.hopto.org



Hình 11.10. **Phổ khối lượng của *n*–propylbenzen**

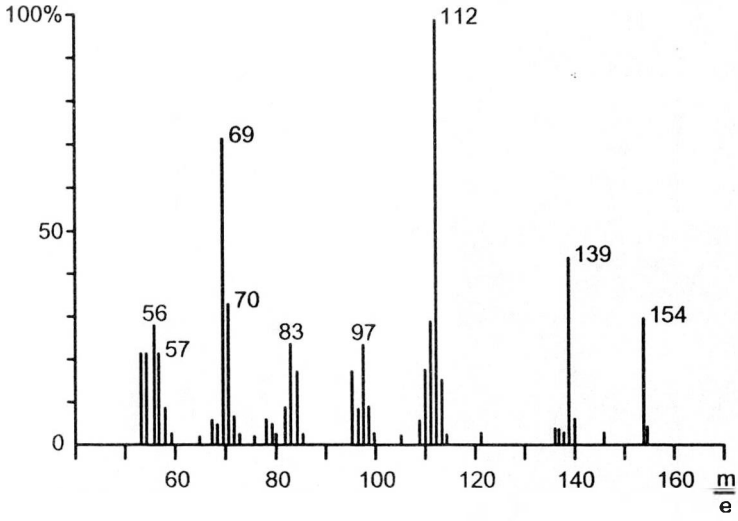
Cơ chế phân mảnh:



https://tieulun.hopto.org

6.2. Xeton

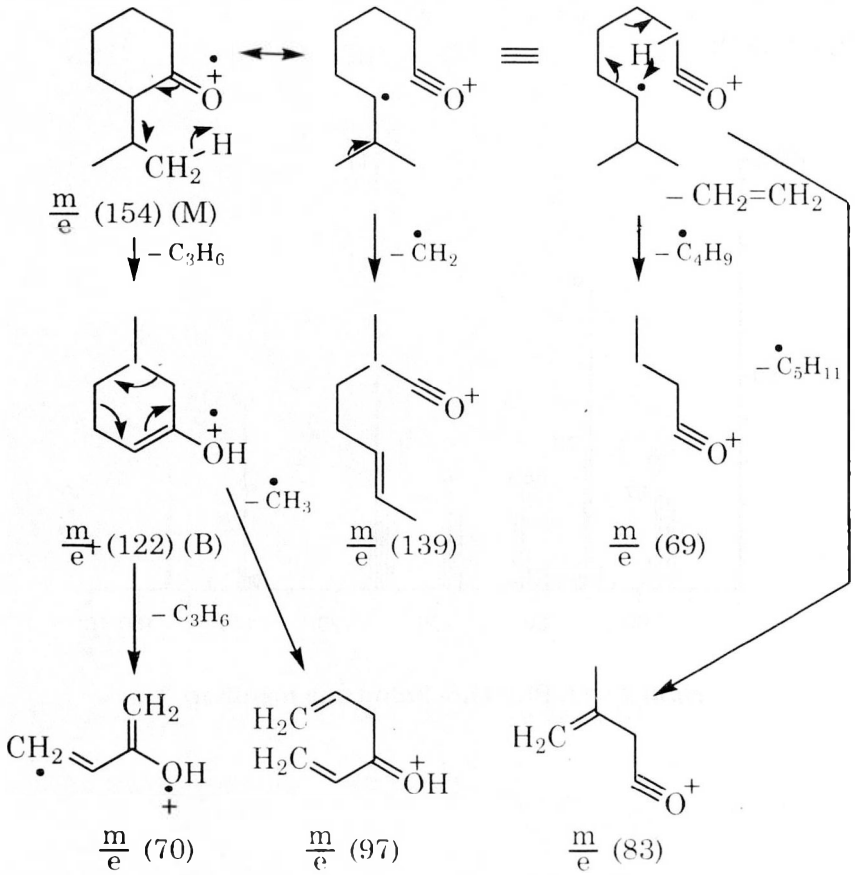
Số khối $\frac{m}{e}$ = 58; 72; 86, ví dụ phổ khối lượng của menthon (hình 11.11):



Hình 11.11. **Phổ khối lượng của menthon**

https://tieulun.hopto.org

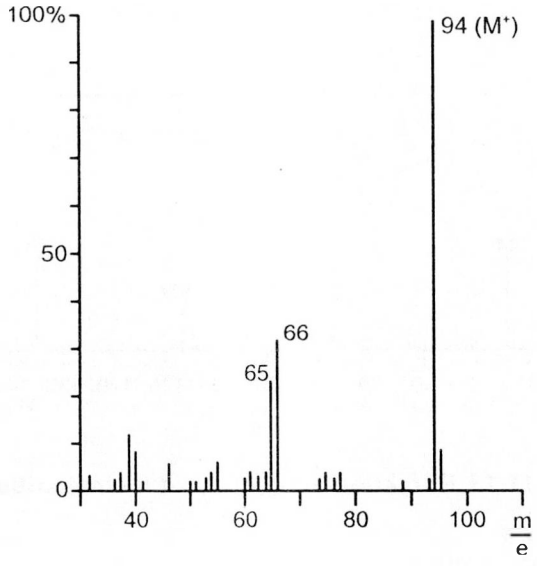
Cơ chế phân mảnh:



https://tieulun.hopto.org

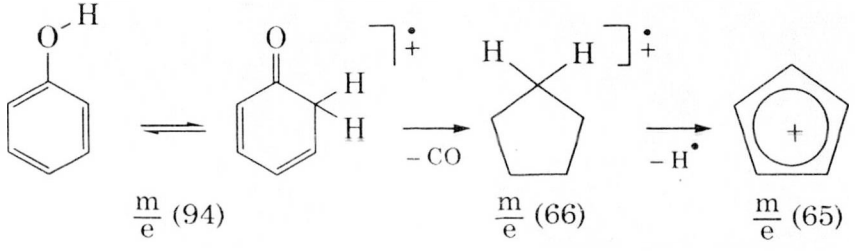
6.3. Phenol

Phổ khối phenol ở hình 11.12.



Hình 11.12. **Phổ khối lượng của phenol**

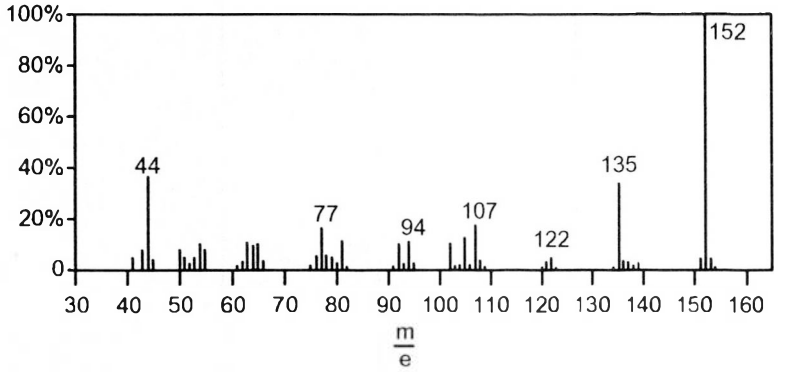
Cơ chế phân mảnh:



https://tieulun.hopto.org

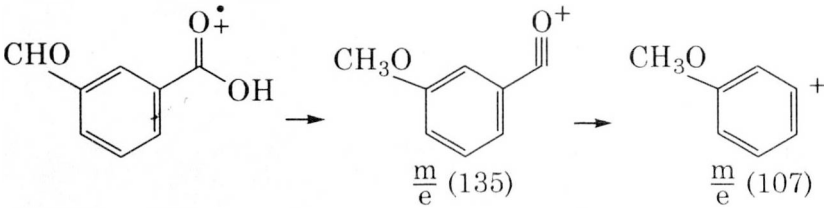
6.4. Axit cacboxylic

Thường tách $OH\left(\frac{m}{e}=17\right)$ và tách $COOH\left(\frac{m}{e}=45\right)$. Ví dụ phổ của axit *m*–metoxibenzoic (hình 11.13):

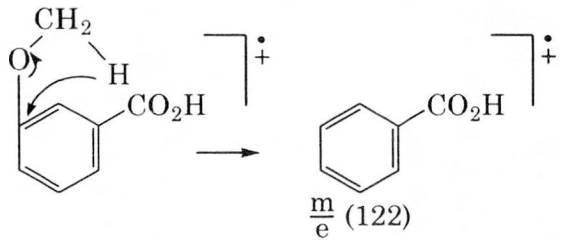


Hình 11.13. **Phổ khối lượng của axit *m*–metoxibenzoic**

Cơ chế phân mảnh:

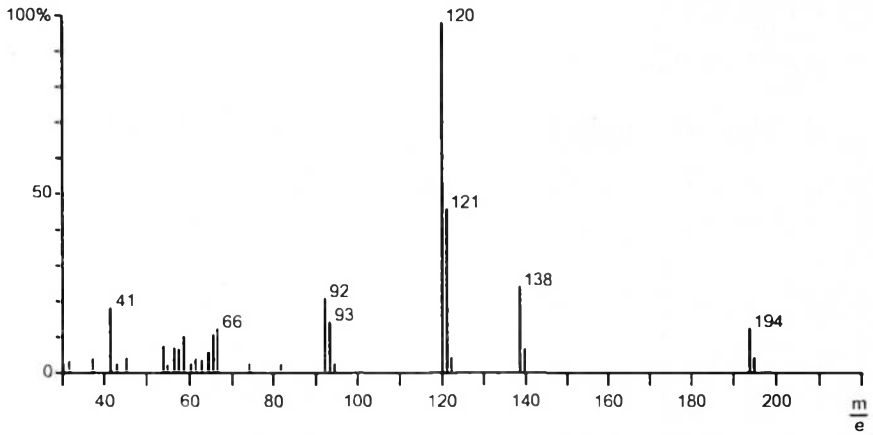


https://tieulun.hopto.org



6.5. Este của axit cacboxylic

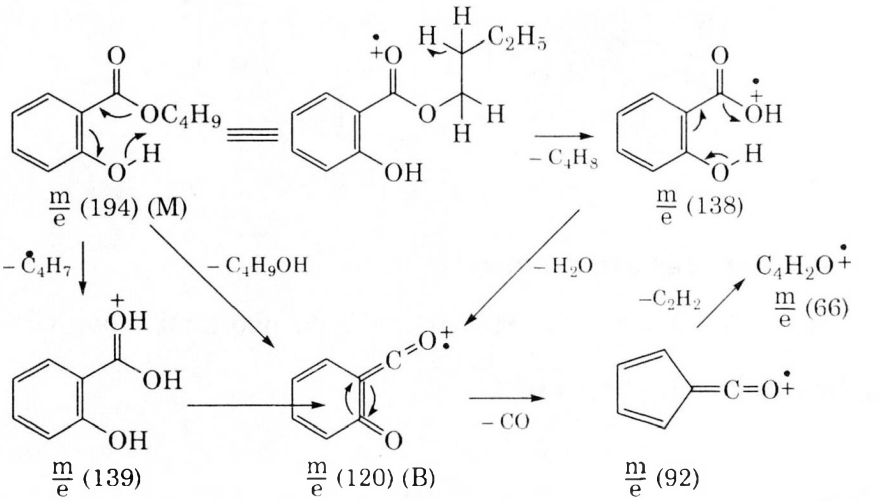
Số khối $\frac{m}{e}$ = 61; 75; 89; 103... Ví dụ phổ khối lượng của *n*–butylsalixylat (hình 11.14):



Hình 11.14. **Phổ khối lượng của *n*–butylsalixylat**

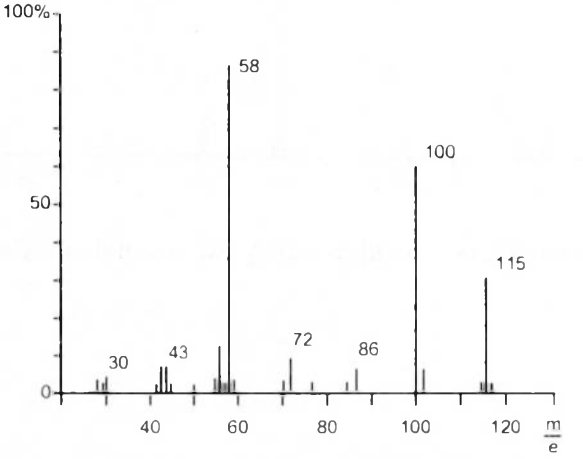
https://tieulun.hopto.org

Cơ chế phân mảnh:



6.6. Anin thẳng

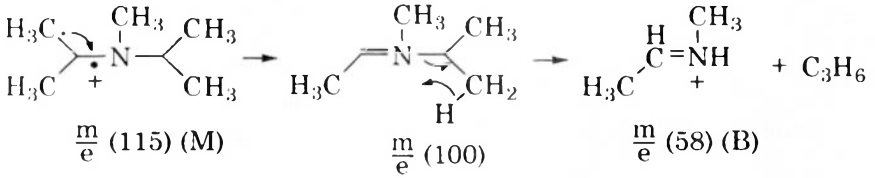
Số khối thường gặp $\frac{m}{e}$ = 30; 44; 58; 72... Ví dụ phổ khối lượng của N,N–diisopropylmetylamin (hình 11.15):



Hình 11.15. Phổ khối lượng của N,N–diisopropylmentylamin

https://tieulun.hopto.org

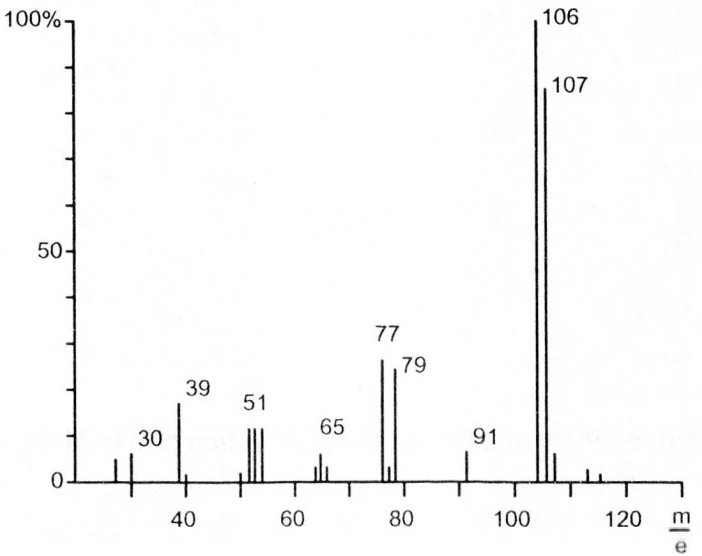
Cơ chế phân mảnh:



$\frac{m}{e}$ (115) (M) $\frac{m}{e}$ (100) $\frac{m}{e}$ (58) (B)

6.7. Amin thơm

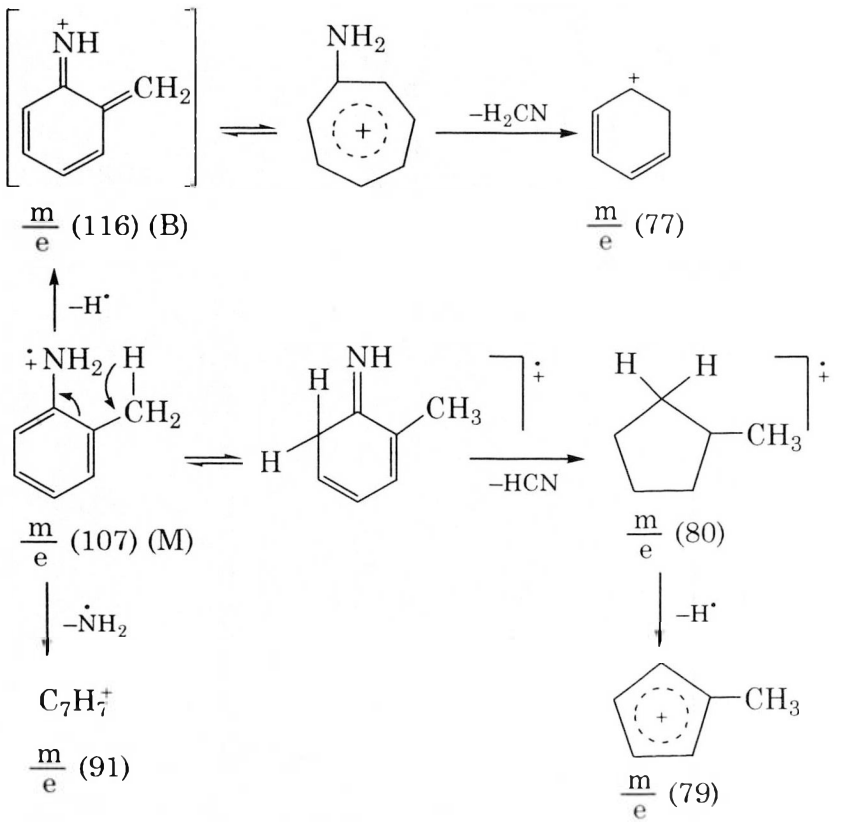
Ion phân tử xuất hiện mạnh. Ví dụ phổ khối lượng của *o*–toluiđen (hình 11.16):



Hình 11.16. **Phổ khối lượng của *o*–toluiđen**

https://tieulun.hopto.org

Cơ chế phân mảnh:



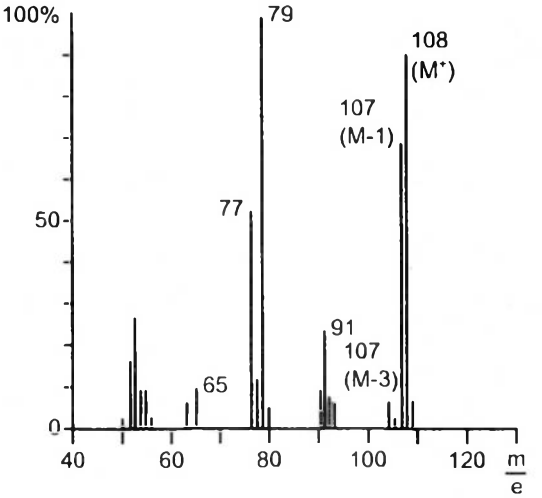
7. Một số ví dụ về phương pháp phân tích phổ khối lượng [14]

Ví dụ 1: Hợp chất có công thức phân tử (công thức cộng) là C_7H_8O và phổ khối lượng ở hình 11.17. Hãy xác định công thức cấu tạo của hợp chất?

Trước tiên, từ phổ khối (hình 11.17) ta lập bảng hiệu số khối $\frac{m}{e}$:

https://tieulun.hopto.org

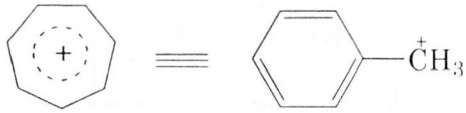
$\frac{m}{e}$	108	107	91	79	17
107	1				
91	17	16			
79	29	28	12		
77	31	30	14	2	
65	43	42	26	14	12



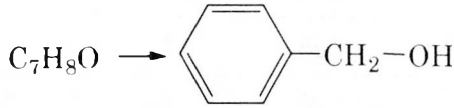
Hình 11.17. **Phổ khối lượng của hợp chất C_7H_8O**

Ta nhận thấy: Trên khối phổ đồ xuất hiện các số khối $\frac{m}{e}$ = 91; 79; 77; 65 chứng tỏ hợp chất có vòng benzen (77) gắn với nhóm CH_2 (91):

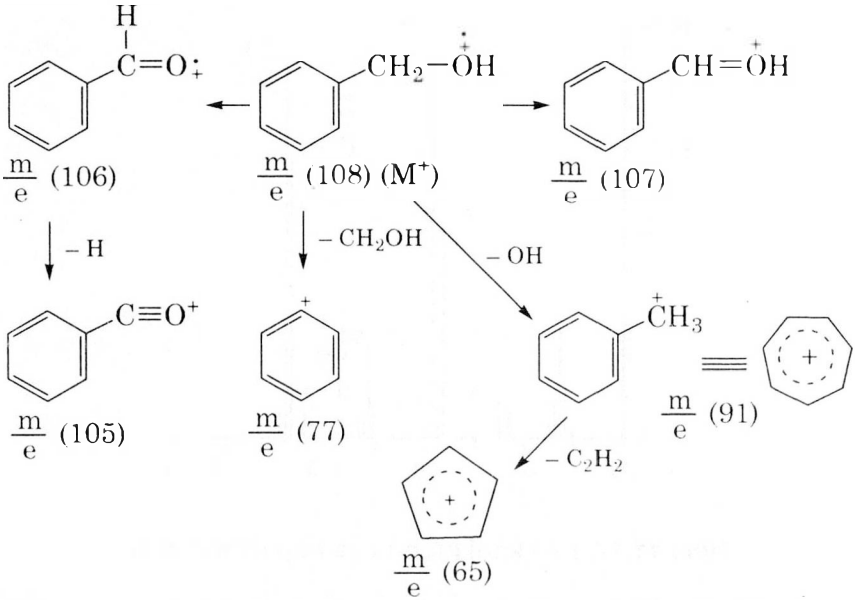
https://tieulun.hopto.org



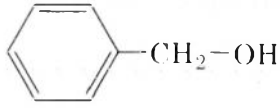
Từ M^+ = 108 chuyển về 91 cắt đi 17, tức cắt nhóm –OH, do đó phân tử có công thức cấu tạo là:



– Dựa vào các giá trị $\frac{m}{e}$ trên khối phổ đồ, ta chứng minh lại công thức cấu tạo giả thiết này qua cơ chế phá vỡ phân tử như sau (cơ chế phá vỡ phân tử là cơ chế phân mảnh):

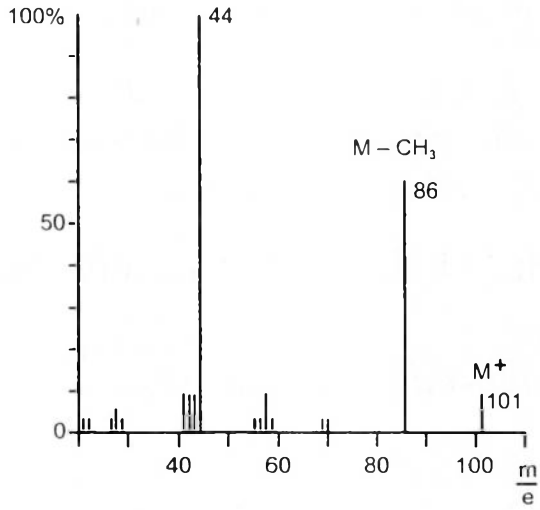


Vậy có thể kết luận: Công thức cấu tạo của hợp chất là:



https://tieulun.hopto.org

Ví dụ 2: Hãy xác định công thức cấu tạo của một hợp chất có công thức cộng là $C_6H_{15}N$ có phổ khối lượng ở hình 11.18.



Hình 11.18. **Phổ khối lượng của hợp chất $C_6H_{15}N$**

Từ khối phổ đó ta lập bảng hiệu số $\frac{m}{e}$:

$\frac{m}{e}$	101	86	58	44
86	15			
58	43	28		
44	57	42	14	
29	72	57	29	15

https://tieulun.hopto.org

Ta thấy:

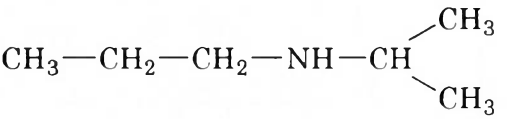
– Từ $\frac{m}{e}$=101 về 86 cắt 15 là nhóm $-CH_3$.

– Từ $\frac{m}{e}$=101 về 58 cắt 43 là nhóm $-C_3H_7$.

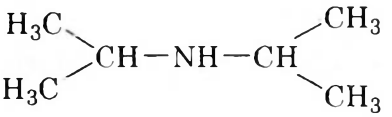
– Công thức tổng C_6H_5N = 101, cắt C_3H_8N = 58, tức nhóm C_3H_7–NH–, do đó công thức của nó là C_3H_7–NH–C_3H_7.

Giả thiết có các công thức cấu tạo sau:

$$CH_3—CH_2—CH_2—NH—CH_2—CH_2—CH_3 \qquad (1)$$



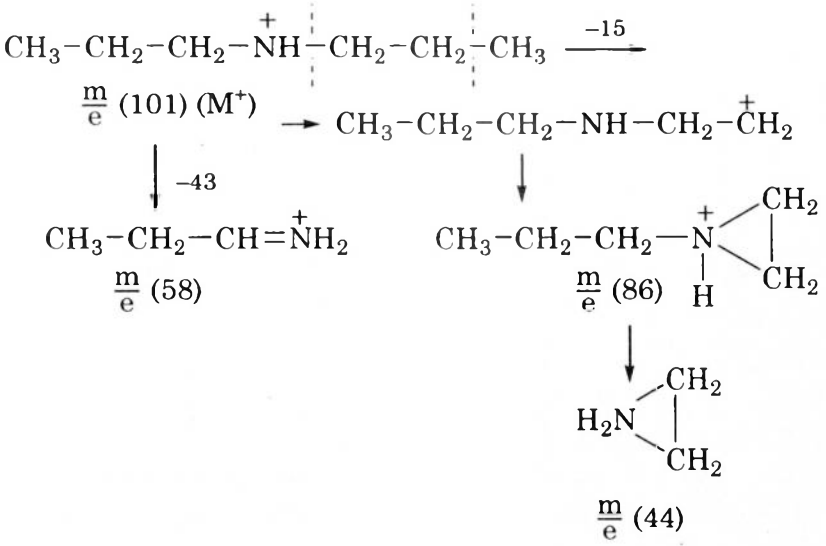
(2)



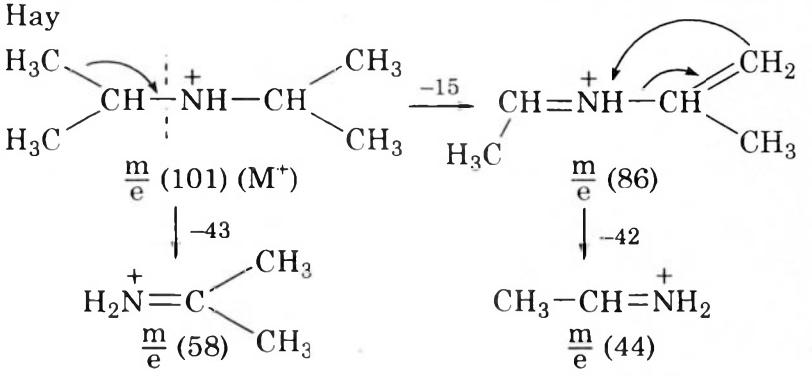
(2)

Từ các số liệu của khối phổ đồ phân biệt 3 công thức này rất khó, vì cơ chế phân cắt của chúng đều có thể giải thích được từ các giá trị $\frac{m}{e}$ trên khối phổ đồ. Ví dụ:

https://tieulun.hopto.org



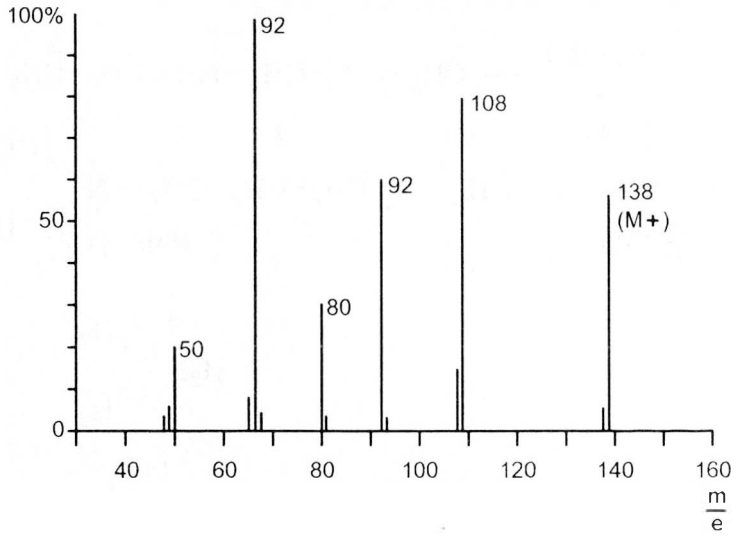
Hay



Việc khẳng định công thức nào trong 3 công thức trên là đúng phải kết hợp với các phương pháp đo phổ khác (ví dụ phổ IR và NMR).

Ví dụ 3: Hãy xác định công thức cấu tạo của hợp chất có công thức cộng $C_6H_6N_2O_2$ và phổ khối lượng ở hình 11.19.

https://tieulun.hopto.org



Hình 11.19. **Phổ khối lượng của hợp chất $C_6H_6N_2O_2$**

Từ số liệu của khối phổ đồ, ta lập bảng tính hiệu số $\frac{m}{e}$:

$\frac{m}{e}$	138	108	92	80	65
108	30				
92	46	16			
80	58	28	12		
65	43	43	27	15	
51	87	57	41	29	14

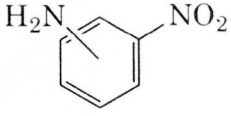
https://tieulun.hopto.org

– Từ $M^+ = 138$ về 108 cắt 30 là nhóm –N=O.

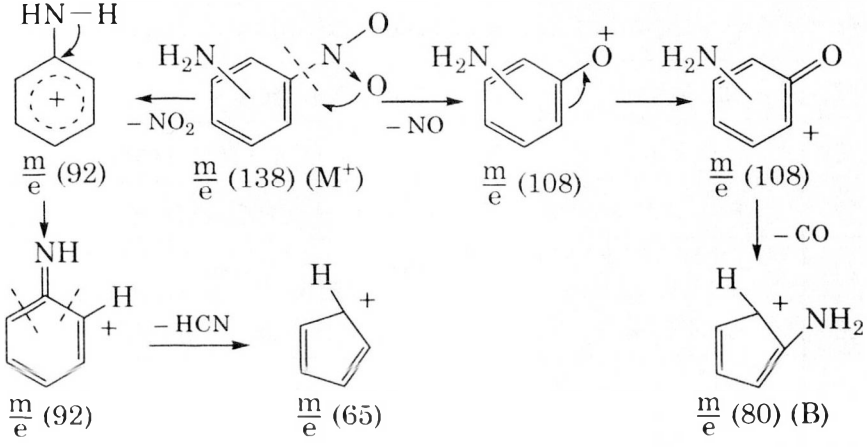
– Từ $M^+ = 138$ về 92 cắt 46 là nhóm $-NO_2$.

– Từ công thức cộng $C_6H_6N_2O_2$ trừ đi NO_2 còn C_6H_6N, chứng tỏ có vòng benzen gắn với nhóm thế chứa nitơ:

Do đó có thể giả thiết công thức cấu tạo của nó là:

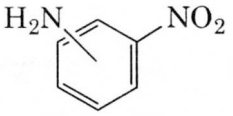


Giải thích cơ chế phân mảnh:



https://tieulun.hopto.org

Vậy có thể kết luận công thức cấu tạo của $C_6H_6N_2O_2$ là:



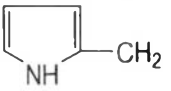
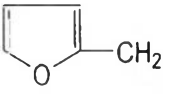
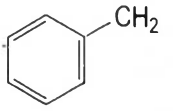
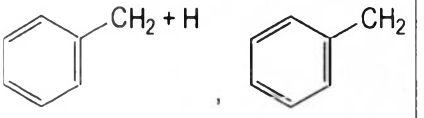
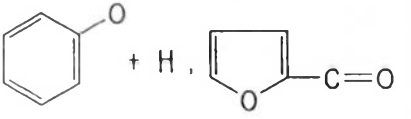
(phù hợp với giả thiết)

Để phục vụ cho việc phân tích phổ khối lượng, trong bảng 11.3 có đưa ra số khối $\frac{m}{e}$ của một số mảnh ion.

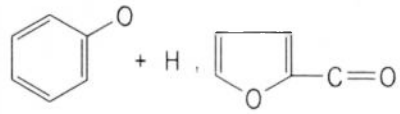
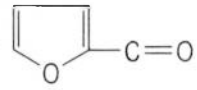
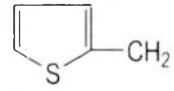
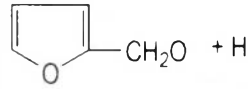
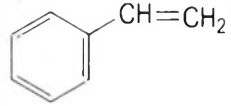
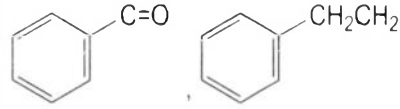
Bảng 11.3. Số khối $\frac{m}{e}$ của một số mảnh ion

$\frac{m}{e}$	Mảnh ion	$\frac{m}{e}$	Mảnh ion
14	CH_2	68	$CH_2CH_2CH_2C{=}N$
15	CH_3	69	C_5H_9, CF_3, C_4H_5O
16	O, CH_4	70	C_5H_{10}
17	OH, NH_3	71	C_5H_{11}, $C_3H_7C{=}O$
18	H_2O, NH_4	72	$C_2H_5C(=O)CH_2 + H$, $C_3H_7CHNH_2$
19	F	73	$O{=}COC_2H_5$, $CH_2C(=O)OCH_3$
20	HF	74	$CH_2C(=O)OCH_3 + H$
26	$C{\equiv}N$, C_2H_2	75	$O{=}COC_2H_5 + 2H$, $CH_2SC_2H_5$
27	C_2H_3	77	C_6H_5
28	C_2H_4,CO, N_2	78	$C_6H_5 + H$
29	C_2H_5, COH	79	$C_6H_5 + 2H$, Br

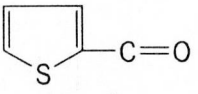
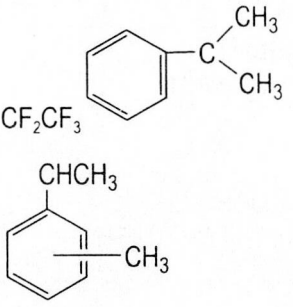
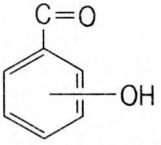
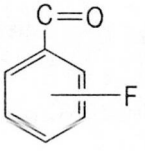
https://tieulun.hopto.org

m/e	Mảnh ion	m/e	Mảnh ion
30	CH_2NH_2, NO	80	 $CH_3SS + H$, HBr (và m/e = 82)
31	CH_2OH, OCH_3	81	
		82	$CH_2C_2H_2CH_2C \equiv N$
33	SH	83	C_6H_{11}
34	H_2S	85	C_6H_{13}, $C_4H_9C{=}O$
35	Cl	86	$C_3H_7C(=O)CH_2+H$, $C_4H_9OHNH_2$
36	HCl	87	$O{=}COC_3H_7$, $CH_2C(=O)OC_2H_5$
39	C_3H_3	88	$CH_2C(=O)OC_2H_5+H$
40	$CH_2C{\equiv}N$, Ar	91	
41	C_3H_5, $CH_2C{\equiv}N + H$	92	
42	C_3H_6, CH_2CO	94	

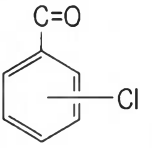
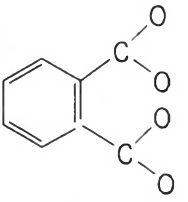
https://tieulun.hopto.org

$\frac{m}{e}$	Mảnh ion	$\frac{m}{e}$	Mảnh ion
42	C_3H_6, CH_2CO	94	
43	C_3H_6, $CH_3C{=}O$, CONH	95	
44	$CH_2CH{=}O + H$, CH_3CHNH_2, CO_2	96	$CH_2(CH_2)_4C{\equiv}N$
45	CH_3CHOH, CH_2CH_2OH, $O{=}CO$, CH_2CHOH_3, $CH_3CH{-}O + H$	97	C_7H_{13}, 
46	NO_2	98	
47	CH_2SH, CH_3S	99	C_7H_{15}
48	$CH_3S + H$	104	$C_2H_5CHONO_2$, 
49	CH_2Cl	105	

https://tieulun.hopto.org

m/e	Mảnh ion	m/e	Mảnh ion
54	$CH_2CH_2C{\equiv}N$	111	
55	C_4H_7, $CH_2{=}CH{-}C{=}O$	119	
56	C_4H_8, C_3H_4O	121	
57	C_4H_9, $C_2H_5C{=}O$	123	
58	$CH_3C(=O)CH_2$ + H, $C_2H_5CHNH_2$, $(CH_3)_2NCH_2$, $C_2H_5NHCH_2$	127	I

https://tieulun.hopto.org

$\frac{m}{e}$	Mảnh ion	$\frac{m}{e}$	Mảnh ion
59	$(CH_3)_2COH$, $CH_2OC_2H_5$, $O{=}C{-}OCH_3$, $NH_2C(CH_2){=}O + H$	128	HI
60	CH_2ONO, $CH_2COOH + H$	131	C_3H_5
61	$CH_2COOH + 2H$, CH_2SCH_3, CH_2CH_2SH	139	 (và $\frac{m}{e}$ 141)
		149	 + H

8. Ứng dụng của phép đo phổ khối lượng

Hiện nay, phương pháp đo phổ khối lượng là một phương pháp phân tích được ứng dụng khá rộng rãi trong Hoá học và một số ngành khoa học kĩ thuật khác.

Phương pháp này có những ứng dụng quan trọng sau:

– Xác định định tính, nhận biết chất.

– Xác định định lượng các chất, hỗn hợp các chất.

– Xác định cấu trúc phân tử.

– Xác định khối lượng phân tử hợp chất.

https://tieulun.hopto.org

– Nghiên cứu các hiện tượng đồng phân (ví dụ cụ thể dưới đây).

– Xác định hàm lượng % các đồng vị.

– Xác định nhiệt thăng hoa.

– Xác định thế ion hoá và thế phân mảnh.

– Các máy tổ hợp giữa sắc kí khí (Gas chromatography Gc) và phổ khối lượng Gc – FT/MS (Gas chromatography).

Cũng như sắc kí lỏng (Liquid chromatography Lc) và phổ khối lượng Lc – FT/MS (Lignik chromatography) hay phổ cảm ứng plasma với khổi phổ: ICP – MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy), các phương pháp tổ hợp phổ này cho hiệu quả phân tách và xác định có hiệu quả cao, nhanh, thuận tiện, chính xác.

Phép phân tích định lượng dựa trên phương trình:

$$I_{MS} = K.C$$

Ở đây I_{MS} là cường độ phổ MS; C là nồng độ chất nghiên cứu; K là hệ số tỉ lệ.

Dùng phương pháp đo phổ MS ta có thể xác định % các rượu *n*–butylic, butylic bậc 2, butylic bậc 3 và rượu isobutylic. Trên khối phổ đồ của hỗn hợp 4 rượu này có xuất hiện các vạch phổ đặc trưng:

$\frac{m}{e}$(56; x_1), rượu *n*–butylic

$\frac{m}{e}$(45; x_2), rượu butylic bậc hai

$\frac{m}{e}$(59; x_3), rượu butylic bậc 3

$\frac{m}{e}$(74; x_4), rượu isobutylic

https://tieulun.hopto.org

Với x_1, x_2, x_3, x_4 là phần mol của các rượu.

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$$

Ta có thể lập hệ 4 phương trình dựa trên 4 vạch đặc trưng này:

$$I_{45} = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 \quad (1)$$

$$I_{56} = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 \quad (2)$$

$$I_{59} = c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3 + c_4x_4 \quad (3)$$

$$I_{74} = d_1x_1 + d_2x_2 + d_3x_3 + d_4x_4 \quad (4)$$

Trong đó, các giá trị hằng số a_i, b_i, c_i, d_i tìm được bằng thực nghiệm, là các hằng số đã biết. Giải hệ 4 phương trình này ta tìm được x_1, x_2, x_3, x_4 và tìm được % các rượu.

% Rượu *n*–butylic: $\frac{x_1}{\sum x_i} \times 100\%$

% Rượu butylic bậc 2: $\frac{x_2}{\sum x_i} \times 100\%$

% Rượu butylic bậc 3: $\frac{x_3}{\sum x_i} \times 100\%$

% Rượu isobutylic: $\frac{x_4}{\sum x_i} \times 100\%$.

https://tieulun.hopto.org

Chương 12

PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ TIA X (TIA RƠNGHEN)

1. Đặc điểm của phương pháp

Năm 1895, nhà bác học người Đức Röntghen Wilhelm Konrad (1845 – 1923) đã phát minh ra tia Rơnghen (tia X). Do phát minh này, năm 1901, Röntghen đã được nhận giải thưởng Nobel.

Röntghen nhận thấy rằng: Từ ống phát ra tia âm cực có phát ra một loại bức xạ điện từ có khả năng đâm xuyên qua một số tấm chắn kim loại, làm đen phim ảnh và ông đặt tên loại bức xạ điện từ này là tia X. Tia X có bước sóng 0,1 – 100Å.

Trong phép đo phổ tia X, người ta phân ra 3 phương pháp:

– Phương pháp hấp thụ tia X (X Ray – Absorption Spectroscopy);

– Phương pháp huỳnh quang hay phát quang tia X (X Ray – Fluorescence Spectroscopy);

– Phương pháp nhiễu xạ tia X (X Ray – Diffraction Spectroscopy).

Cả 3 phương pháp này đều có ứng dụng quan trọng trong hoá học phân tích.

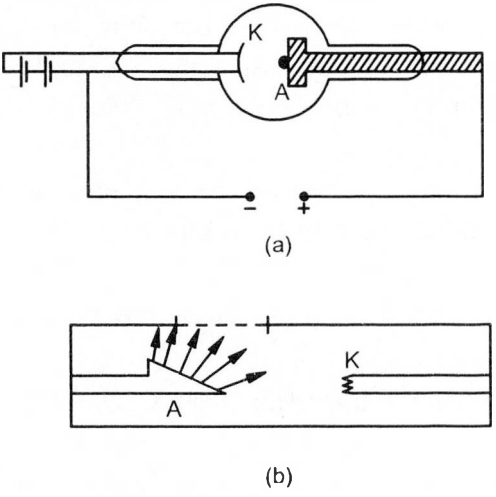
Sau đây ta xét cơ sở lí thuyết của 3 phương pháp này:

https://tieulun.hopto.org

2. Cơ sở lí thuyết của các phương pháp đo phổ tia X [35; 14; 36]

2.1. Nguồn phát tia X

Khi một chùm electron có vận tốc cao (tạo ra từ catot, K) chuyển động đến và đập mạnh vào bia kim loại (anot, A) tạo thành một chùm tia có năng lượng cao đi ra ngoài. Chùm tia này chính là chùm tia X (hình 12.1.a).



Hình 12.1. **Sơ đồ ống phát tia X**
K: catot, A: anot (Bia).

Do bia kim loại (anot) được chế tạo bằng các kim loại khác nhau, nên chùm tia X phát ra cũng có năng lượng khác nhau, có bước sóng khác nhau (bảng 12.1).

https://tieulun.hopto.org

Bảng 12.1. Vật liệu kim loại (anot) và bước sóng $\lambda(K_\alpha A)$

Vật liệu kim loại	Bước sóng $\lambda(K_\alpha A)$
Mg	9,5
Fe	1,7
Cu	1,5
Ag	0,7
W	0,5
U	0,1

Ống phát tia X: Ống thủy tinh hay thạch anh kín (độ chân không cao 10^{-6} – 10^{-7}mmHg có catot và anot. *Catot* là sợi dây vonfram, khi bị đốt nóng (nhờ một nguồn điện) phát ra một chùm electron.

Anot: là một đĩa làm bằng vonfram hay platin được đặt nghiêng một góc 45^0 so với phương truyền của chùm electron (hình 12.1.b). Trên đĩa có thể gắn miếng kim loại khác nhau tuỳ theo yêu cầu. Điện áp đặt vào ống phát ra tia X rất cao (tuỳ thuộc kim loại làm catot, ví dụ catot vonfram, điện áp 100kV.

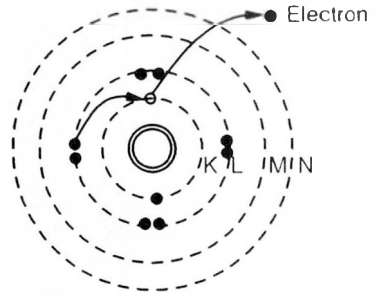
2.2. Sự hình thành tia X

Bản chất việc xuất hiện tia X có thể được giải thích như sau:

Nguyên tử có cấu tạo gồm hạt nhân và electron chuyển động trên các obitan bao quanh hạt nhân (hình 12.2), kí hiệu như sau:

n	1	2	3	4	5
	K	L	M	N	O

https://tieulun.hopto.org



Hình 12.2. **Sơ đồ lớp vỏ electron nguyên tử và sự hình thành tia X**

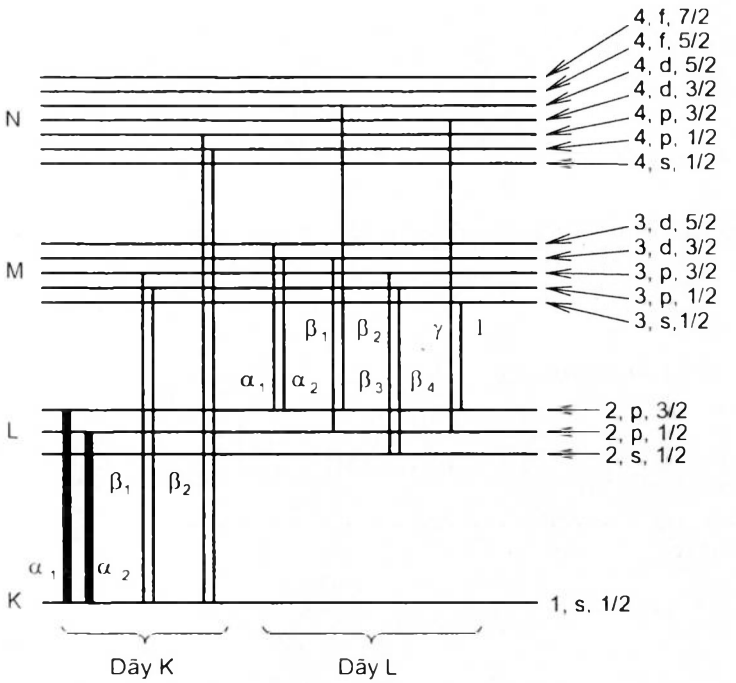
Khi một chùm electron có động năng lớn đang chuyển động đập vào tấm bia kim loại (anot), các electron này có thể đi sâu vào các obitan bên trong và làm bật electron nằm ở obitan nguyên tử ra khỏi vị trí của nó tạo ra một chỗ trống. Sau đó, các electron ở obitan bên ngoài nhảy vào các chỗ trống này, phát ra tia bức xạ với mức năng lượng (hình 12.2):

$$\Delta E = E_{n_1} - E_{n_2} \qquad (12.1)$$

E_{n_1} và E_{n_2} là năng lượng của electron ở obitan n_1 và n_2.

Giả thiết chùm electron ban đầu đập vào electron ở obitan K làm nó bị bật ra, sau đó electron ở các obitan phía ngoài nhảy vào chỗ trống ở obitan K làm phát ra tia X (tia Rơnghen) được gọi là bức xạ K. Electron từ obitan L, M nhảy vào obitan K thì bức xạ tia X phát ra kí hiệu là K_α, K_β. Khi electron từ ngoài nhảy vào obitan L thì bức xạ phát ra có kí hiệu L_α, L_β... Obitan L có một số mức năng lượng khác nhau một chút là L_1, L_2, L_3 cho nên các bức xạ K_α còn được phân biệt là K_{α_1}, K_{α_2}, K_{α_3}.

https://tieulun.hopto.org



Hình 12.3. **Sơ đồ mức năng lượng obitan tương ứng với tia X phát ra**

Năng lượng ΔE được tính dựa theo sự thay đổi mức năng lượng giữa các obitan. Năng lượng của electron ở các obitan được tính theo phương trình:

$$E_n = -\frac{2\pi^2.me^4}{h^2}\cdot\frac{Z^2}{n^2} \qquad (12.2)$$

m là khối lượng electron; e là điện tích của electron; h là hằng số Plank = $6,6256.10^{-27}$erg.s; n là số lượng tử chính và cũng là số thứ tự của obitan; Z là số thứ tự nguyên tử.

https://tieulun.hopto.org

Do đó:

$$\Delta E = E_{n_1} - E_{n_2} = -\frac{2\pi^2.me^4}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right).Z^2 = h\nu \qquad (12.3)$$

$$\rightarrow \nu = \frac{2\pi^2.me^4}{h^3}\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right).Z^2 \qquad (12.4)$$

Vì tốc độ ánh sáng $C = \nu.\lambda$, nên ta có:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{C} \qquad (12.5)$$

Từ (12.4) ta suy ra:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2.me^4}{h^3.C}\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right).Z^2 \qquad (12.6)$$

Đặt $R = \frac{2\pi me^4}{h^3C}$ ta có:

$$\frac{1}{\lambda} R\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right).Z^2 \qquad (12.7)$$

R là hằng số Rydberg.

– Theo Moslay (Anh) thì giữa bước sóng λ của tia X và số thứ tự nguyên tử (Z) (nguyên tử bị kích thích) có mối liên hệ qua biểu thức:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{a}{c}(Z - \sigma)^2 \qquad (12.8)$$

c là tốc độ ánh sáng; a là hằng số; Z là số thứ tự nguyên tử; σ là hằng số phụ thuộc vào dãy phổ (ví dụ vạch K_α, K_β, L_α, L_β...).

Chú ý: Phương trình (12.8) cho thấy bước sóng λ tia X liên quan với số thứ tự nguyên tử chứ không liên quan đến khối lượng nguyên tử. Mối liên quan giữa λ và Z được biểu diễn gần đúng theo biểu thức:

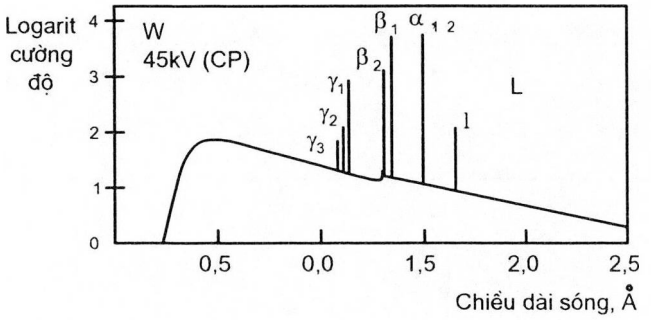
https://tieulun.hopto.org

$$\lambda = \frac{A}{Z^2} \qquad (12.9)$$

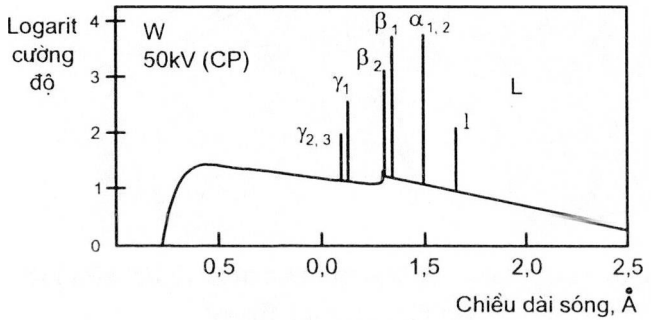
A là hằng số đối với dãy K, L, M..., ví dụ, với dãy K thì A = 1300 và:

$$\lambda = \frac{1300}{Z^2} \qquad (12.10)$$

Hình 12.4 cho biết phổ tia X của bia kim loại vonfram (W) và crom (Cr) với thế kích thích ống phát tia X là 44kV và 50kV.

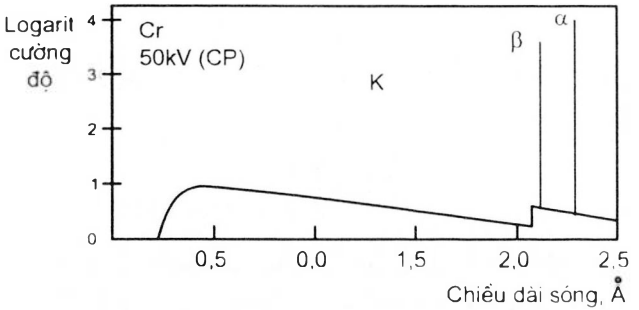


Hình 12.4.a. **Phổ tia X của bia W ở 45kV**



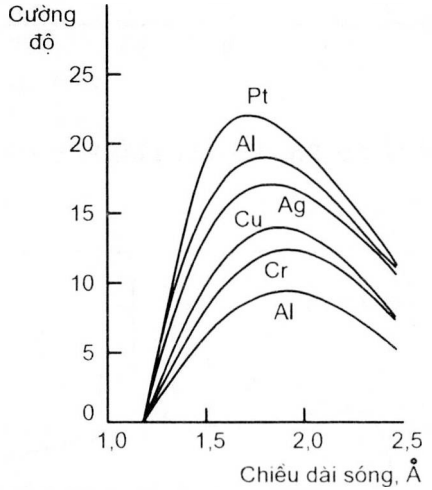
Hình 12.4.b. **Phổ tia X của bia W ở 50kV**

https://tieulun.hopto.org



Hình 12.4.c. **Phổ tia của bia Cr ở 45kV.**

Hình 12.5 cho biết đường cong phổ tia X liên tục của một số nguyên tố kim loại ở 10keV, cường độ cực đại của chúng nằm trong khoảng 1,8 – 2,0Å.



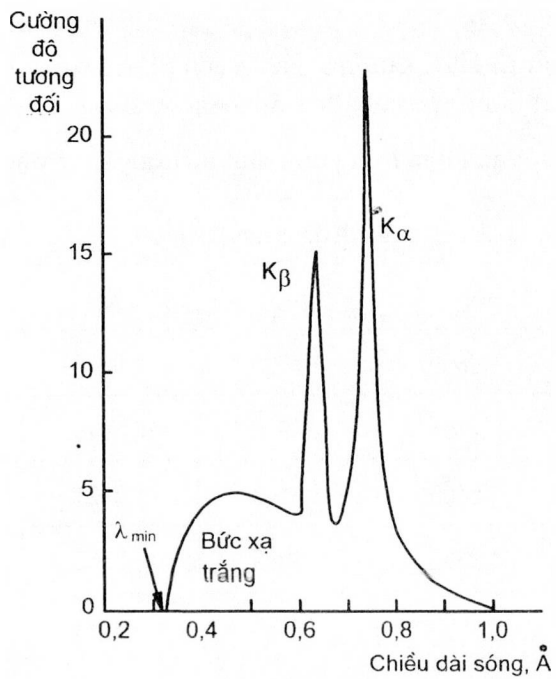
Hình 12.5. **Phổ tia X liên tục của một số bia kim loại với năng lượng 10keV**

https://tieulun.hopto.org

Hình 12.6 cho ta thấy: phổ tia X của molipđen gồm có 2 đỉnh nhọn ứng với bức xạ K_α, và K_β và một đỉnh rộng và thấp (bức xạ trắng), ngoài ra còn có một bước sóng cực tiểu (λ_{min}). Bước sóng này tương ứng với năng lượng cực đại của electron, còn λ_{min} còn được gọi là bước sóng ngưỡng. Giá trị của nó tỉ lệ với thế kích thích ở ống phát tia X theo phương trình:

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{V.e} \qquad (12.11)$$

Ở đây h là hằng số Planck; C là tốc độ ánh sáng; e là điện tích electron; V là thế kích thích.



***Hình 12.6.* Phổ tia α của molipđen (Mo)**

https://tieulun.hopto.org

Thay các giá trị vào phương trình (12.11) ta được:

$$\lambda_{min} = \frac{(6,62.10^{-27}\,erg.s)(3\times 10^{10}\,cm/s).Von.Culong.Å}{(1,6.10^{-19}\,Culong)(V_{von}).10^{7}\,erg.10^{-8}\,cm}$$

Tính ra được:

$$\lambda_{min} = \frac{12.400}{V}(Å)$$

Ví dụ: V kích thích = 62kV thì λ_{min} là:

$$\lambda_{min} = \frac{12400}{62.000V} = 0,2Å$$

Trong bảng 12.1 đưa ra các vạch đặc trưng của một số nguyên tố đặt ở anot, ở các điện áp khác nhau.

Bảng 12.1. Vạch đặc trưng của một số nguyên tố đặc ở bia anot

Nguyên tố	Vạch đặc trưng (Å)			Thế kích thích (kV)
	K_{α_1}	K_{α_2}	K_{β}	
Co	1,7899	1,7928	1,6208	7,7
Cr	2,2896	2,2935	2,0848	6,0
Cu	1,5405	1,5443	1,3921	8,9
Fe	1,9360	1,9399	1,7565	7,1
Mo	0,7093	0,7135	0,6325	20,0
Ni	1,6578	1,6618	1,5001	8,3

https://tieulun.hopto.org

3. Phép đo phổ hấp thụ tia X. Sự tương tác của tia X với vật chất [14]

Khi một chùm tia X đi qua một lớp vật chất, một phần năng lượng của nó bị mất đi do nhiễu xạ và một phần do bị hấp thụ.

Cường độ của chùm tia X bị suy giảm do bị hấp thụ cũng tuân theo định luật hấp thụ bức xạ điện từ Bouguer – Lambert – Beer:

$$I = I_o.e^{-\mu lp} \qquad (12.12)$$

Trong đó:

I_o là cường độ tia X đến;

I là cường độ tia X sau khi đi qua lớp vật chất;

l là chiều dày lớp mỏng vật chất, cm;

μ là hệ số hấp thụ khối, cm^2/g;

P là mật độ chất hấp thụ, g/cm^3.

Hệ số hấp thụ khối μ của nguyên tố phụ thuộc vào trạng thái vật lí của chất hấp thụ, nó bị giảm nhanh với sự giảm λ của tia X do mối liên hệ sau (mà μ phụ thuộc vào λ^3 của tia X).

$$\mu = \frac{C.N}{A} Z^4.\lambda^3 \qquad (12.13)$$

Trong đó:

C là hằng số tỉ lệ;

N là số Avogadro;

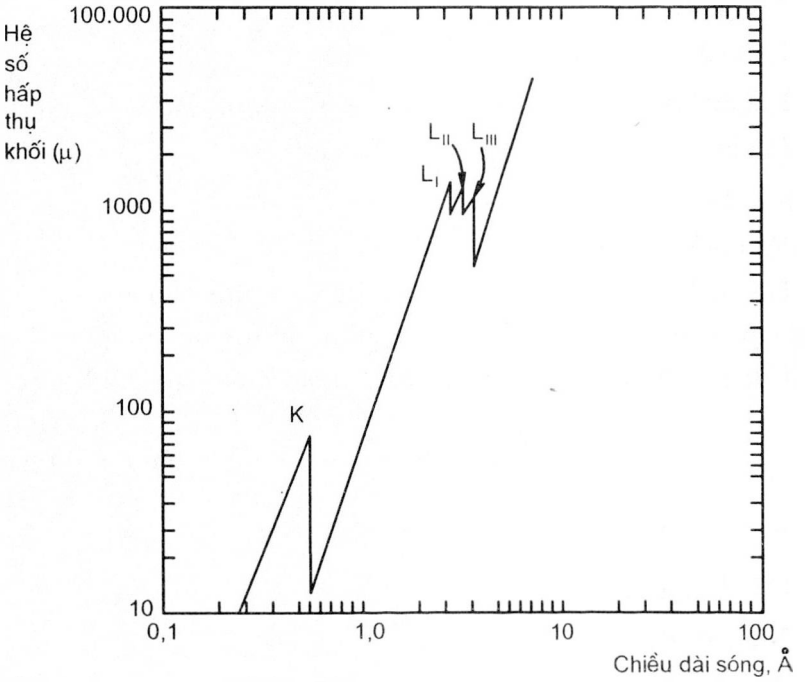
A là khối lượng nguyên tử của nguyên tố hấp thụ;

λ là bước sóng của tia X;

Z là số thứ tự của nguyên tố.

https://tieulun.hopto.org

Sự phụ thuộc của hệ số hấp thụ khối μ vào λ của tia X được biểu diễn ở hình 12.7, nó là một đường gấp khúc, có các điểm gấp khúc tương ứng với năng lượng cần thiết để kích thích electron từ obitan thấp lên obitan cao. Hình 12.7 chỉ ra sự phụ thuộc của hệ số hấp thụ khối μ vào λ của tia X của molipđen. Các điểm gấp khúc tương ứng với các bước nhảy electron từ lớp K và lớp L ra ngoài. Các điểm gấp khúc đó được gọi là *bờ hấp thụ*.



Hình 12.7. **Sự phụ thuộc của hệ số hấp thụ khối μ vào λ tia X của molipđen**

https://tieulun.hopto.org

4. Tia X để nghiên cứu cấu tạo mạng tinh thể

Phương trình Vulff – Bragg:

Chùm tia X chiếu vào tinh thể tạo với mặt phẳng tinh thể một góc θ, khoảng cách giữa các mặt tinh thể là d. Hình 12.8 cho thấy: Tia X đến điểm A và B của 2 mặt tinh thể P_1 và P_2, sau đó phản xạ, trên các nút ở cùng mặt phẳng có cùng pha còn trên các nút ở hai mặt phẳng là khác pha. Ví dụ, quang trình của 2 tia X_1 và X_2 chiếu vào điểm A và B của 2 mặt có hiệu số là $\overline{CB} + \overline{DB}$. Theo định luật giao thoa ánh sáng thì hiệu quang trình phải bằng số nguyên lần độ dài sóng:

$$n\lambda = \overline{CB} + \overline{DB}$$

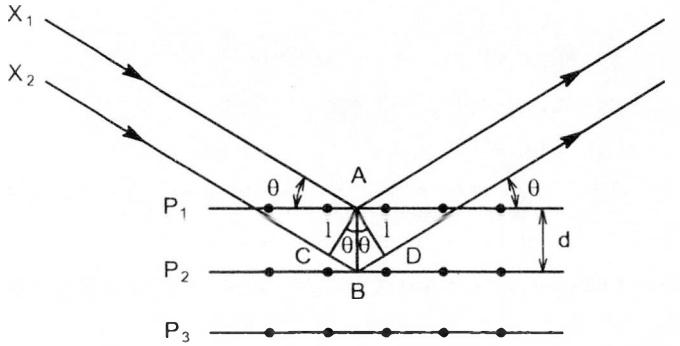
Đặt $\overline{CB} = \overline{DB} = 1$

Có $n\lambda = 2l$

Từ tam giác ABC có: $l = d\sin\theta$, do đó:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (12.14)$$

n là số nguyên. Phương trình (12.14) được gọi là phương trình Vulf – Bragg, đó là phương trình cơ bản cho việc đo bước sóng các tia X để nghiên cứu cấu tạo tinh thể.



Hình 12.8. **Sự tán xạ tia X các mặt phẳng tinh thể.**

https://tieulun.hopto.org

5. Nguyên lí cấu tạo phổ kế Rơnghen

Phổ kế Rơnghen có 3 loại phù hợp với 3 phương pháp đo phổ tia X:

– Phổ kế Rơnghen hấp thụ;

– Phổ kế Rơnghen huỳnh quang (hay phát quang) [36];

– Phổ kế Rơnghen nhiễu xạ.

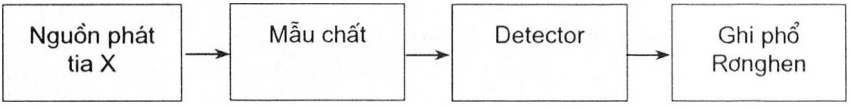
Ba loại phổ kế này có sơ đồ cấu tạo chung (hình 12.9) gồm 4 bộ phận chính sau:

– Nguồn phát tia X (1);

– Mẫu chất cần đo (2);

– Detector (3);

– Bộ phận đọc tín hiệu và ghi phổ.



Hình 12.9. **Sơ đồ khối của 3 loại phổ kế Rơnghen.**

5.1. Nguồn phát tia X (ống tia X)

– Các nguồn phát tia X chuyên dụng cho các mục đích sử dụng riêng:

+ Sử dụng trong hoá học phân tích;

+ Sử dụng trong công nghiệp;

+ Sử dụng trong y tế.

– Tùy theo anot (bia kim loại) được chế tạo từ kim loại nào mà chùm tia X có λ khác nhau (bảng 12.1).

– Trong phép đo phổ nhiễu xạ tia X thường dùng các ống đồng (Cu), ống coban (Co), ống molipđen (Mo) và ống bạc (Ag). Căn cứ theo yêu cầu phân tích mà lựa chọn ống tia X cho thích hợp.

https://tieulun.hopto.org

5.2. Mẫu chất

Mẫu chất để đo phổ Rơnghen có thể ở các trạng thái tập hợp khác nhau:

– Dạng bột rắn.

– Dạng đơn tinh thể.

– Dạng bản mỏng.

– Dạng lỏng.

– Dạng khí.

5.3. Detector

Kĩ thuật phát hiện và ghi tín hiệu của phổ tia X có thể thực hiện theo 2 phương pháp sau:

5.3.1. Phương pháp chụp phim ảnh

Để ghi vị trí và cường độ tín hiệu tia X có thể sử dụng phương pháp chụp phim phẳng hay vòng. Độ đen của ảnh trên phim biểu hiện mối quan hệ:

$$A = \lg \frac{I_o}{I}$$

I_o, I là cường độ tia X trước và sau khi đi qua mẫu, còn mật độ quang A được xác định theo phương pháp đo độ đen của ảnh.

Phương pháp chụp phim được sử dụng chủ yếu cho phương pháp nhiễu xạ tia X (đo mẫu dạng bột hay đơn tinh thể).

5.3.2. Phương pháp ống đếm

Ống đếm có chức năng ghi số lượng tử của tia X nhiễu xạ đi qua ống đếm. Ống đếm lí tưởng là ống đếm ghi được 100% số lượng tử tới và hiệu suất ghi không thay đổi theo năng lượng của mỗi lượng tử và tổng số lượng tử trong một đơn vị thời gian.

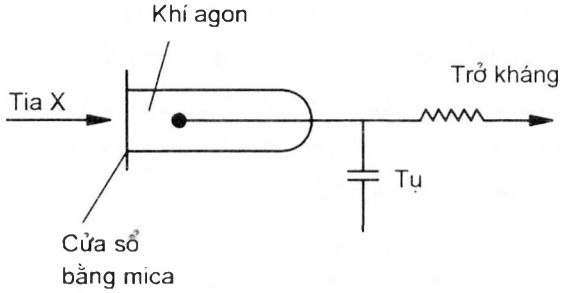
https://tieulun.hopto.org

Cả 2 phương pháp (chụp phim ảnh và ống đếm) đều phụ thuộc vào khả năng của tia X ion hoá vật chất.

Có 4 loại ống đếm thường dùng:

a. Ống đếm Geiger – Muller (hình 12.10)

Cấu tạo: Gồm một ống chứa đầy khí agon và một sợi dây đặt dọc theo tấm ống, duy trì một thế dương từ 800 đến 2500V. Khi chùm tia X chiếu vào ống Geiger sẽ đập vào lớp khí trong ống tạo thành ion và electron, electron sinh ra chuyển động đến anot, còn ion dương đi ra điện cực phía ngoài. Electron được tăng tốc bằng gradien, thế, gây ra sự ion hoá một số lớn nguyên tử agon, dẫn đến sự hình thành một đám electron đi đến anot. Kết quả tạo ra một xung từ 1 đến 10V, có thể đo được dễ dàng nhờ một mạng điện đơn giản. Ống Geiger cho tín hiệu cao nhất đối với cường độ tia X. Nó có nhược điểm: chỉ dùng để tính tốc độ thấp và hiệu suất giảm nhanh khi bước sóng λ nhỏ hơn 1Å. Vì biên độ của xung không phụ thuộc vào năng lượng tia X gây ra sự ion hoá nên ống Geiger không dùng để đo bức xạ ion hoá.



Hình 12.10. **Sơ đồ ống đếm Geiger – Muller**

https://tieulun.hopto.org

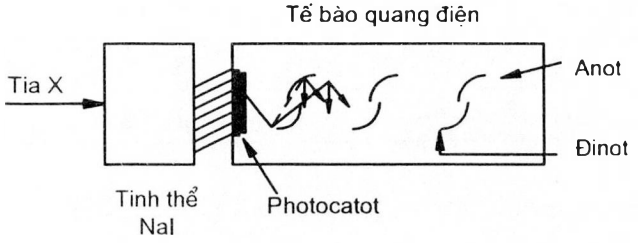
b. Ống đếm tỉ lệ

Ống đếm tỉ lệ có cấu tạo tương tự ống Geiger, chỉ khác là: khí đổ đầy ống là khí nặng hơn như xenon hay kripton; khí này dễ bị ion hoá. Ống đếm tỉ lệ vận hành ở thế thấp hơn ống Geiger. Xung đi ra từ ống đếm tỉ lệ thuận với cường độ chùm tia X đi vào ống đếm, có thể đo được nhờ một mạch riêng.

Thời gian đo của ống đếm rất ngắn (~0,2μs), có thể dùng để đo tốc độ cao. Độ nhạy và hiệu suất của nó tương tự ống đếm Geiger.

c. Ống đếm nhấp nháy (hình 12.11)

Trên hình 12.11 chỉ ra sơ đồ nhấp nháy. Ống đếm gồm tinh thể natri iodua lớn. Khi tia X đập vào tinh thể, những xung của vùng ánh sáng nhìn thấy được phát ra và được phát hiện nhờ một tế bào quang điện.



***Hình 12.11.* Sơ đồ ống đếm nhấp nháy.**

d. Ống đếm bán dẫn

Ống đếm bán dẫn gồm một lớp vật liệu loại n trên bề mặt một bản mỏng chất loại P. Electron sinh ra từ chùm tia X tạo ra một vùng dẫn và dòng điện tỉ lệ tuyến tính với năng lượng của

https://tieulun.hopto.org

chùm tia X chiếu vào ban đầu. Bất lợi của ống đếm bán dẫn là phải làm việc ở nhiệt độ rất thấp để tránh nhiễu gây ra.

Chỉ tiêu kĩ thuật của ống đếm được đánh giá theo:

– Hiệu suất đếm xung là tỉ số giữa xung đếm và tổng số các xung đi đến ống đếm.

– Thời gian chết là thời gian ngắn nhất sau khi nhận được một xung của lượng từ trước và sẵn sàng đếm xung mới.

– Nền (phông) tín hiệu phải nhỏ hơn so với tín hiệu cần đo.

Một số chỉ tiêu kĩ thuật cơ bản của ống đếm được ghi ở bảng 12.2.

Bảng 12.2. Chỉ tiêu kĩ thuật của một số ống đếm

Chỉ tiêu / Loại ống đếm	Hiệu suất ghi (%)	Thời gian chết, μs	Năng lượng (keV)	Loại trừ tia huỳnh quang
Ống đếm tỉ lệ	60	< 2	3 – 30	Không
Ống đếm nhấp nháy	> 90	– 1	5 – 50	Không
Ống đếm bán dẫn	> 95	< 1	2 – 50	Có

6. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X [14; 35; 36]

Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để nghiên cứu cấu tạo; về mặt kĩ thuật có thể thực hiện theo 4 phương pháp:

– Phương pháp chụp ảnh Laue.

– Phương pháp đo phổ tia X Bragg.

– Phương pháp đơn tinh thể quay.

– Phương pháp bột.

https://tieulun.hopto.org

6.1. Phương pháp chụp ảnh Laue

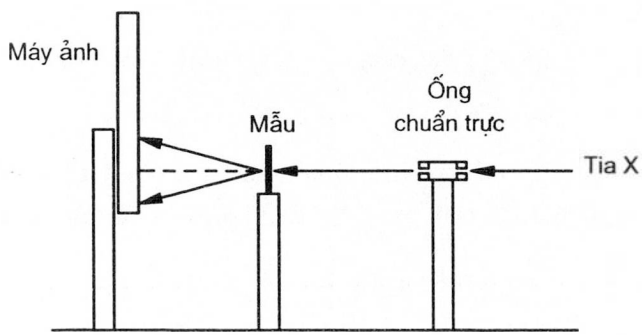
Phương pháp chụp ảnh Laue có thể thực hiện theo 2 cách khác nhau:

– Phương pháp truyền qua.

– Phương pháp phản xạ ngược.

6.1.1. Phương pháp truyền qua (hình 12.12)

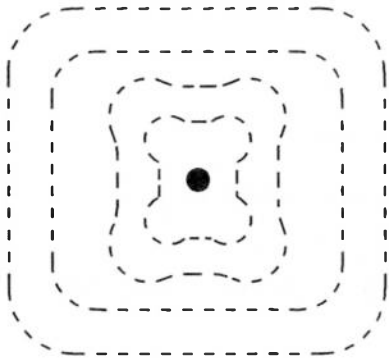
Tia X đi qua ống chuẩn trực, đến mẫu và xuyên qua mẫu cho ảnh trên phim. Mẫu đo là đơn tinh thể.



***Hình 12.12.* Sơ đồ thiết bị đo mẫu theo phương pháp truyền qua Laue**

Ảnh Laue nhận được là các vết chấm hình elip, khi chùm tia X đi dọc theo trục đối xứng của tinh thể (hình 12.13). Các điểm ở trên cùng một vết elip được tạo ra bởi mặt phẳng thuộc về một họ, nghĩa là cùng song song với một hướng nhất định. Sự sắp xếp các vết nhiễu xạ cho thông tin về tính đối xứng của tinh thể chất nghiên cứu.

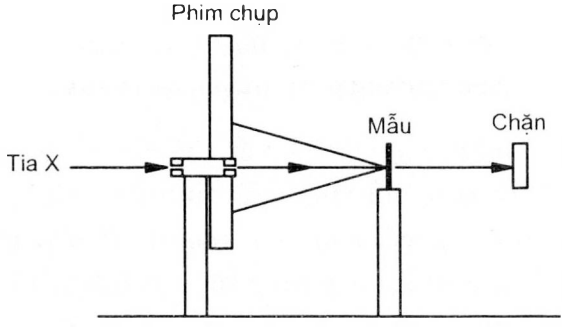
https://tieulun.hopto.org



Hình 12.13. **Ảnh Laue của hệ lập phương trình đơn giản.**

6.1.2. Phương pháp phản xạ ngược

Phương pháp phản xạ ngược của Laue tương tự phương pháp truyền qua, chỉ khác cách bố trí ảnh ghi và nguồn phát tia X (hình 12.14).



Hình 12.14. **Sơ đồ thiết bị đo theo phương pháp phản xạ ngược Laue.**

https://tieulun.hopto.org

6.2. Phương pháp đo phổ tia X Bargg

Phương pháp này dựa trên phương trình Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (12.14)$$

Khi dùng một chùm tia X có bước sóng xác định chiếu vào mẫu thì khả năng phản xạ cực đại phụ thuộc vào góc θ giữa tia X chiếu vào và mặt phẳng tinh thể. Nếu θ tăng đều đặn tương ứng với giá trị n = 1, 2, 3... thì sự phản xạ sẽ cực đại tương ứng với các giá trị của θ như sau:

$$\theta = \sin^{-1} 1\left(\frac{\lambda}{2d}\right)$$

$$\theta = \sin^{-1} 2\left(\frac{\lambda}{2d}\right)$$

$$\theta = \sin^{-1} 3\left(\frac{\lambda}{2d}\right)$$

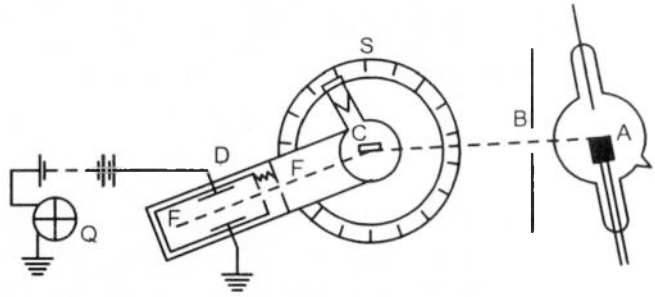
.....

$$\theta = \sin^{-1} n\left(\frac{\lambda}{2d}\right)$$

– Sự phản xạ tương ứng với n = 1 được gọi là sự phản xạ bậc 1, sự phản xạ tương ứng với n = 2 được gọi là sự phản xạ bậc 2, v.v... Từ các phương trình trên ta nhận thấy: nếu θ đo được tương ứng với các giá trị n thì có thể tính được d vì chiều dài bước sóng λ của tia X chiếu vào đã biết. Cường độ của các đỉnh phổ thay đổi theo giá trị θ hay theo bậc phản xạ, do đó khi nghiên cứu cường độ của phổ tia X có thể nhận được các thông tin về sự sắp xếp các mặt phẳng của các nguyên tử khác nhau trong tinh thể.

Để đo được cường độ vạch phổ, Bragg đã chế tạo một thiết bị riêng như sơ đồ ở hình 12.15.

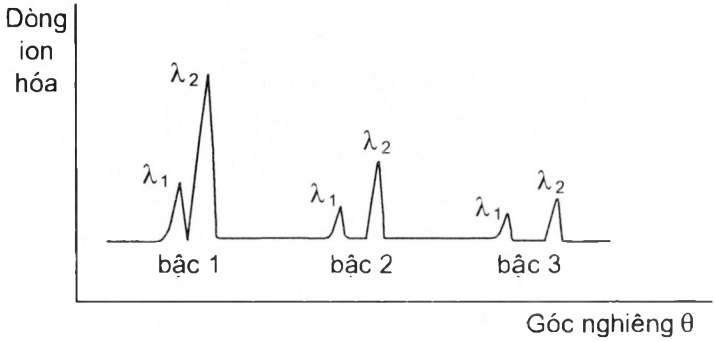
https://tieulun.hopto.org



Hình 12.15. **Sơ đồ phổ kế tia X theo Bragg**

A: ống phát tia X; B: khe vào; C: mẫu đo; D: ống đếm;
Q: điện kế tử cực đo cường độ dòng ion hoá; S: thang điều chỉnh θ.

– Theo sơ đồ này thì chùm tia X có bước sóng xác định đi từ ống phát tia X đi vào mẫu đo (C) được đặt bên trong một máy ảnh tròn. Nhờ một bộ phận điều chỉnh góc θ, chùm tia phản xạ đi vào ống đếm (D), rồi biến thành tín hiệu điện, ghi sự phụ thuộc cường độ tia phản xạ theo góc θ. Vì góc θ được điều chỉnh tương ứng với các giá trị nên trên phổ tia X nhận được các bước sóng có độ lớn thay đổi theo bậc phản xạ 1, 2, 3 tương ứng với các giá trị $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ (hình 12.16).



Hình 12.16. **Phổ tia X đo theo Bragg**
(cường độ tín hiệu phụ thuộc góc nghiêng θ)

https://tieulun.hopto.org

+ Tính giá trị λ:

Từ phương trình (12.14) suy ra:

$$\frac{\lambda}{d} = \frac{2\sin\theta}{n}$$

Tỉ số $\frac{\lambda}{d}$ được gọi là ***hằng số mạng***. Từ đó, nếu biết được d ta có thể tính được λ vì θ và n đã xác định được trên phổ tia X Bragg.

+ Tính giá trị d:

Giá trị d của tinh thể được tính theo mỗi loại tinh thể như:

$d = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ đối với mạng tinh thể khối lập phương;

$d = \frac{a}{2}$ đối với mạng tinh thể fcc (tinh thể lập phương tâm mặt);

$d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ đối với mạng tinh thể bcc (tinh thể lập phương tâm khối).

Giá trị a được tính theo công thức chung:

$$a = \left[\frac{\text{Trọng lượng phân tử} \times \text{Số nguyên tử trong một đơn vị tế bào}}{\text{Số Arogadro} \times \text{Tỉ trọng}}\right]^{\frac{1}{2}}$$

– Xác định cấu trúc mạng tinh thể

Theo lí thuyết tinh thể học thì các mặt mạng tinh thể được đánh chỉ số hkl gọi là ***chỉ số Miler***, khoảng cách giữa các mặt khác nhau nên nó cũng được đánh số d_{hkl}, ví dụ khoảng cách giữa các mặt của tinh thể Cu như bảng 12.3.

https://tieulun.hopto.org

Bảng 12.3. Khoảng cách mạng tinh thể d_{hkl} của tinh thể đồng

Chỉ số hkl	Khoảng cách d_{hkl} Å
111	2,088
200	1,088
220	1,278
311	1,090
222	1,044
400	0,904
331	0,829
420	0,808

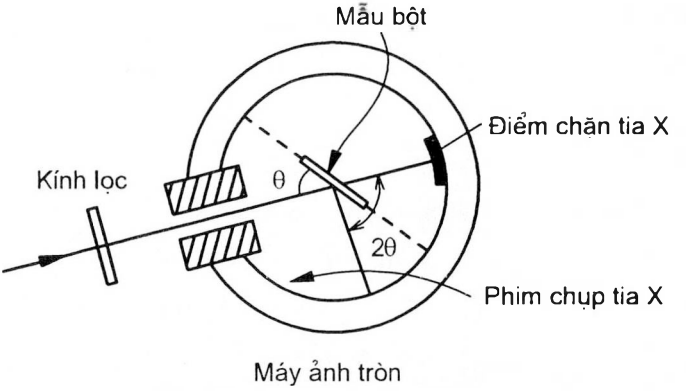
6.3. Phương pháp đơn tinh thể quay

Mẫu nguyên tử (đơn tinh thể) được giữ trên một trụ và có thể quay trong thời gian chiếu tia X qua. Sẽ có một cặp góc θ và khoảng cách d giữa các mặt tinh thể thoả mãn phương trình Bragg. Ảnh nhiễu xạ là những lớp, từ các lớp này có thể tính được chu kì mạng và các hệ số (hkl) của mạng tinh thể.

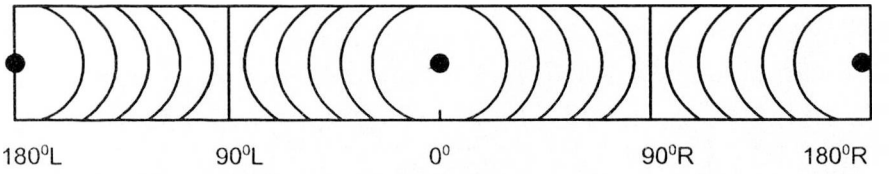
6.4. Phương pháp bột

Ghi ảnh nhiễu theo phương pháp bột được thực hiện bằng một máy ảnh tròn. Mẫu đo dạng bột (khoảng 1mg) được đặt ở tâm của máy ảnh (hình 12.17). Chùm tia X chiếu vào mẫu và bị chặn lại ở phía sau. Tia X đến tạo góc θ với mẫu, còn chùm tia nhiễu xạ tạo một góc 2θ với hướng đi của tia X. Phim được cuộn tròn trong máy. Ảnh chụp nhiễu xạ tia X dạng bột là những vòng tròn đồng tâm tương ứng với góc chụp (hình 12.18).

https://tieulun.hopto.org



Hình 12.17. **Sơ đồ thiết bị chụp ảnh nhiễu xạ tia X dạng bột**



Hình I2.I8. **Ảnh nhiễu xạ tia X chụp dạng bột**

Nếu phim cuộn tròn có bán kính r, chu vi là 2πr tương ứng với góc 360^0 thì góc θ được tính theo công thức:

$$\frac{l}{2\pi r} = \frac{2\theta}{360^0} \qquad (12.15)$$

Suy ra:
$$\theta = 360 \times \frac{l}{\pi r} \qquad (12.16)$$

Theo phương trình (12.16) chỉ có thể tính được θ khi biết l và r và thay θ vào phương trình Bragg có thể tìm được giá trị d, khoảng cách giữa 2 mặt phẳng tinh thể.

https://tieulun.hopto.org

7. Phương pháp đo phổ huỳnh quang tia X [14; 35; 36]

7.11. Phổ kế tán sắc chiều dài sóng

Phân tích định tính tia X có thể thực hiện theo 2 phương pháp:

– Phương pháp phân tích tia X sơ cấp.

– Phương pháp huỳnh quang tia X.

Trong phương pháp phân tích tia X sơ cấp phải đặt mẫu vào bia kim loại trong ống phát tia X nên khá phức tạp, ít được sử dụng.

Người ta thường sử dụng phương pháp huỳnh quang tia X. Theo phương pháp này, chùm tia X sơ cấp được chiếu vào mẫu phân tích, nguyên tố có trong mẫu bị kích thích và phát ra các tia đặc trưng.

Chùm tia X thứ cấp này đi qua tinh thể phân tích, phát ra tia nhiễu xạ đi đến phim ảnh, ghi lại ảnh nhiễu xạ tia X (hình 12.19). Thiết bị này được gọi là phổ huỳnh quang tia X tán sắc chiều dài sóng.

Theo phương trình Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Do khoảng cách d giữa các mặt của tinh thể phân tích đã biết (bảng 12.4), góc θ đo được trên máy, cho nên có thể tính được bước sóng của các nguyên tố trong mẫu phát ra.

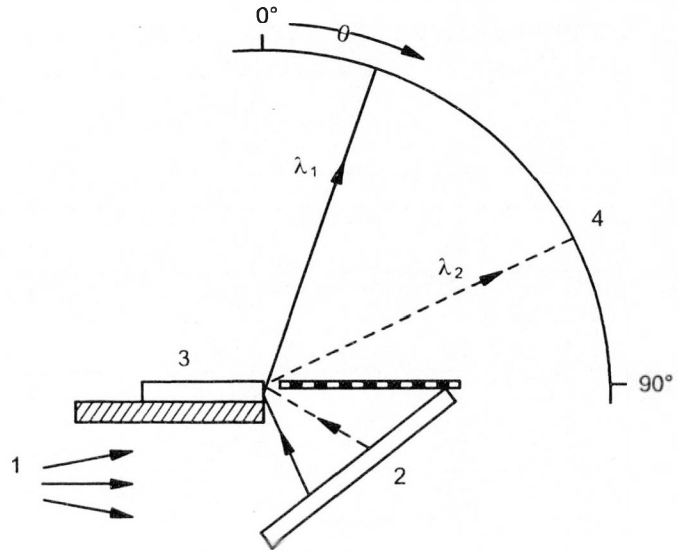
Ngời ta cũng có thể dùng máy đếm để ghi lại phổ nhiễu xạ tia X thay cho phim ảnh.

https://tieulun.hopto.org

Bảng 12.4. Tinh thể phân tích dùng trong máy phân tích huỳnh quang tia X

Tinh thể	2d, nm	Vùng sóng (Å)	
		λ_{max}	λ_{min}
Thạch anh	0,1624	–	–
Topaz	0,2712	2,67	0,24
Litiflorua	0,4026	3,97	0,35
Natri clorua	0,5640	5,55	0,49
Etylendiamin đitactrat	0,8803	8,67	0,77
Amoni dihiđrophotphat	1,0650	10,50	0,93
Kali hiđrophotphat	2,640	–	–

λ_{max} và λ_{min} tương ứng với góc quét 2θ là 160^0 và 10^0.



Hình 12.19. **Sơ đồ thiết bị phân tích huỳnh quang tia X tán sắc chiều dài sóng dùng phiếm ghi ảnh nhiễu xạ**

1: Tia X sơ cấp; 2: Mẫu; 3: Tinh thể phân tích;
4: Phim ghi ảnh nhiễu xạ.

https://tieulun.hopto.org

Để phân tích nguyên tố cần chụp phổ huỳnh quang tia X của mẫu chất sau đó đối chiếu các vạch có cường độ mạnh K_α (ghi phổ với góc trượt 2θ' từ 10^0 đến 140^0) trước, sau đó xem thêm các vạch có cường độ yếu với phổ chuẩn của các nguyên tố tinh khiết. Cần chú ý: Có thể có các vạch phổ tán xạ của vật liệu chế tạo ống phát tia X, vật liệu độ chuẩn trực hay màng chắn.

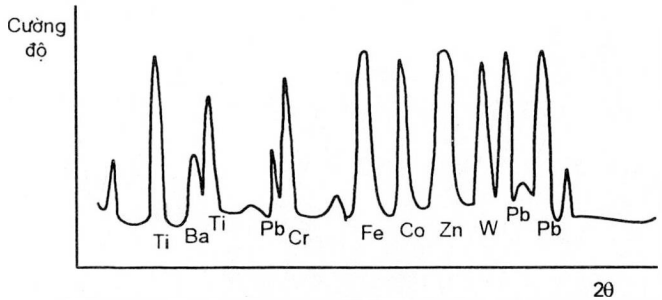
Bảng 12.5 cho vạch phổ đặc trưng K_{α_1} và K_{α_2} của một số nguyên tố.

Bảng 12.5. Vạch phổ huỳnh quang tia X của một số nguyên tố

Nguyên tố	Số thứ tự Z	K_{α_1} (Å)	K_{α_2} (Å)
Al	13	8,399	8,340
Si	14	7,123	7,128
P	15	6,154	6,157
S	16	5,372	5,375
Cl	17	4,727	4,730
Ar	18	4,191	4,194
K	19	3,741	3,744
Ca	20	3,358	3,361
Sc	21	3,031	3,034
Ti	22	2,748	2,752
V	23	2,530	2,507
Cr	24	2,289	2,293
Mn	25	2,102	2,106
Co	27	1,789	1,793
Ni	28	1,658	1,662

https://tieulun.hopto.org

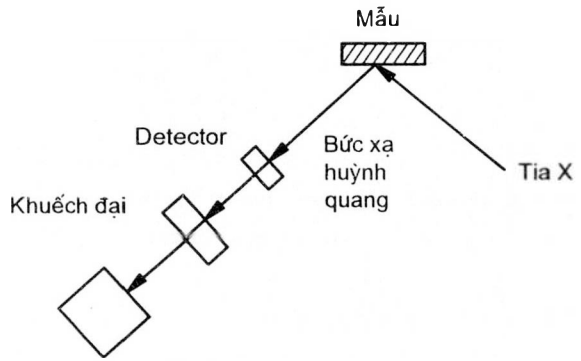
Hình 12.20 chỉ ra phổ huỳnh quang tia X của một mẫu chưa biết. Bước sóng λ được biểu thị qua góc tán xạ 2θ và có thể dễ dàng tính ra λ từ 2θ khi biết khoảng cách mặt tinh thể phân tích (theo công thức (12.14)).



Hình 12.20. **Phổ huỳnh quang tia X của một hợp kim ghi trên phổ kế tán sắc chiều dài sóng.**

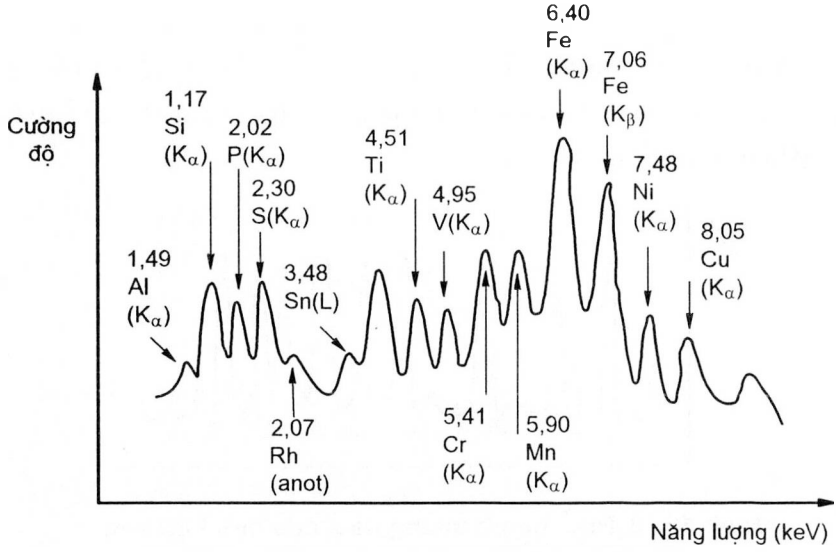
7.2. Phổ kế tán xạ năng lượng

Phổ huỳnh quang tia X còn được đo trên loại thiết bị khác là phổ kế huỳnh quang tia X tán xạ năng lượng (hình 12.21). Phổ tia X nhận được thể hiện mối liên quan giữa cường độ tín hiệu và năng lượng tán xạ (hình 12.22).



Hình 12.21. **Sơ đồ phổ kế huỳnh quang tia X tán xạ năng lượng**

https://tieulun.hopto.org



Hình 12.22. **Phổ của một mẫu sắt thu được trên phổ kế huỳnh quang tia X tán xạ năng lượng và ống anot Rh (các chữ số trên các đỉnh là năng lượng theo keV)**

Theo phương pháp phổ huỳnh quang tia X đo trên phổ kế tán xạ năng lượng, phổ nhận được biểu diễn cường độ tín hiệu phụ thuộc năng lượng tán xạ (keV).

Từ phương trình $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, ta suy ra chiều dài sóng λ của tín hiệu phổ P khi biết năng lượng (keV).

Hình 12.22 chỉ ra phổ huỳnh quang tia X phát xạ năng lượng của một mẫu kim loại sắt có mặt một số kim loại khác (Si, Al, Ti, Cr, Ni...) trong mẫu; trên các đỉnh đặc trưng cho các kim loại đều ghi giá trị năng lượng tương ứng. Từ phổ này ta suy ra bước sóng đặc trưng cho các nguyên tố kim loại theo công thức:

https://tieulun.hopto.org

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{12,3981}{\Delta E}$$

Ở đây h là hằng số Planck; c là tốc độ ánh sáng; λ và ΔE tỉ lệ nghịch với nhau.

8. Ứng dụng chung của phép đo phổ tia X

Phép đo phổ tia X (phổ hấp thụ tia X, nhiễu xạ tia X, huỳnh quang tia X) có những ứng dụng quan trọng trong hoá học và nhiều ngành khoa học và kĩ thuật khác nhau để:

– Xác định định tính, nhận biết hợp chất.

– Xác định định lượng.

– Xác định cấu trúc vật liệu.

Ngoài ra, phương pháp tia X còn được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khác như:

– Trong y học.

– Trong nhiều ngành công nghệ khác nhau.

https://tieulun.hopto.org

Chương 13

PHƯƠNG PHÁP KÍCH HOẠT PHÓNG XẠ

1. Bản chất của phương pháp

Phương pháp kích hoạt phóng xạ (Radioactivation Method) dựa trên việc sử dụng các tính chất của hạt nhân một số nguyên tố có khả năng phát bức xạ các tia α hay β.

2. Phương pháp kích hoạt phóng xạ trực tiếp

Trong phương pháp kích hoạt phóng xạ trực tiếp, người ta chuyển nguyên tố cần xác định thành một đồng vị hoạt động phóng xạ bằng một phương pháp xác định và sau đó xác định hàm lượng của nguyên tố này trong thể tích phân tích dựa trên cường độ của bức xạ.

3. Phương pháp kích hoạt phóng xạ gián tiếp

Trong phương pháp kích hoạt phóng xạ gián tiếp, người ta chuẩn độ ion cần phân tích bằng các đồng vị hoạt động phóng xạ và xác định điểm tương đương dựa theo bức xạ còn lại.

4. Hoạt động phóng xạ tự nhiên

Như ta đã biết, các hạt nhân của một số nguyên tố hoạt động phóng xạ tự nhiên có khả năng tự phân huỷ, biến thành các nguyên tố khác với sự bức xạ hạt nhân heli (hạt α) hay các electron (hạt β).

https://tieulun.hopto.org

Ví dụ:

$$Po_{84}^{210} \rightarrow Pb_{82}^{205} + \alpha_2^4 \text{ (phân hủy } \alpha)$$

$$AcB_{82}^{211} \rightarrow AcC_{83}^{211} + e_1^0 \text{ (phân hủy } \beta)$$

Quá trình phân huỷ α làm thay đổi khối lượng hạt nhân (khối lượng nguyên tử) và điện tích của ion (số thứ tự).

5. Biến đổi phóng xạ nhân tạo

Trong sự biến đổi nhân tạo một số nguyên tố thành một số nguyên tố khác cũng có thể tạo ra các đồng vị phóng xạ.

Ví dụ, khi bắn phá nhôm (Al) bằng các hạt xảy ra phản ứng:

$$Al_{13}^{27} + \alpha_2^4 \rightarrow P_{15}^{30} + n_0^1$$

Phản ứng này xảy ra với sự tách ra nơtron. Đồng vị photpho tạo được trong phản ứng này không bền và có khả năng tự phân huỷ theo phản ứng phân huỷ β:

$$P_{15}^{30} \rightarrow Si_{14}^{30} + e_1^0$$

Những phản ứng như vậy có liên quan đến sự phân huỷ hoạt động phóng xạ nhân tạo và được dùng trong phép phân tích phóng xạ trực tiếp. Mỗi một trong các quá trình hoạt động phóng xạ được tiến hành với một tốc độ xác định đặc trưng bằng chu kì bán phân huỷ.

6. Chu kì bán phân huỷ

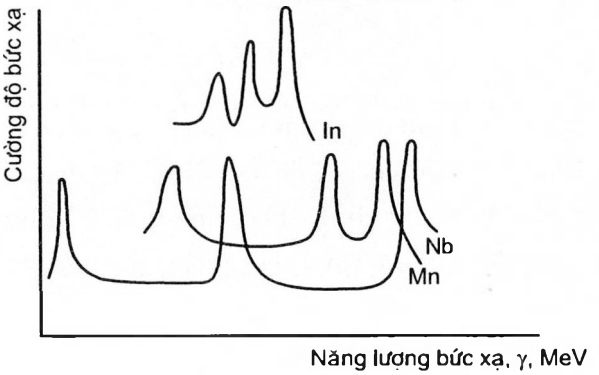
Chu kì bán phân huỷ là thời gian mà một nửa số lượng của nguyên tố hoạt động phóng xạ tạo được khi phân huỷ. Ví dụ: Chu kì bán phân huỷ của photpho hoạt động phóng xạ là 2,5 phút; của poloni là 138 ngày; còn radi là 1622 năm.

https://tieulun.hopto.org

7. Tia γ

Ngoài các hạt α và β, trong sự hoạt động phóng xạ rất thường thấy có sự bức xạ ra các tia γ với bước sóng 0,016 – 0,230Å. Năng lượng của các tia γ thay đổi 0,05 – 8MeV. Phân huỷ hoạt động phóng xạ của mỗi nguyên được đặc trưng bằng một phổ bức xạ γ.

Trên hình 13.1 có dẫn ra các phổ bức xạ khi có sự phân huỷ β của các đồng vị inđi (In), mangan (Mn) và niobi (Nb).



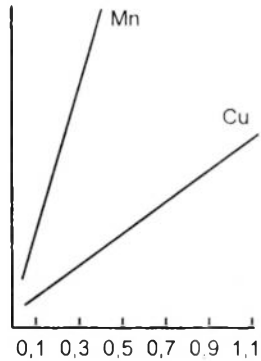
Hình 13.1. **Phổ bức xạ phân huỷ β của In, Mn, Nb.**

8. Xác định định tính và định lượng

Dựa vào đặc điểm của phổ γ có thể xác định bản chất (xác định định tính) nguyên tố phát ra tia γ, còn theo cường độ của bức xạ xác định được hàm lượng của nó trong mẫu nghiên cứu.

Trên hình 13.2 để làm ví dụ có dẫn ra các đồ thị chuẩn.

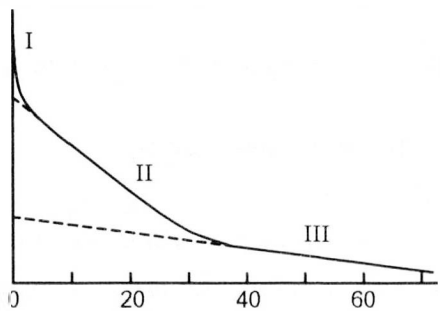
https://tieulun.hopto.org



Hmh 13.2. **Đồ thị chuẩn của phép xác định kích hoạt phóng xạ Mn, Cu.**

9. Đồ thị chuẩn

Để xác định định lượng, người ta xây dựng các đồ thị chuẩn. Trên hình 13.3 là đồ thị chuẩn để xác định Mn và Cu trong các mẫu quặng. Mn được xác định theo cường độ của bức xạ γ với năng lượng 0,84MeV, còn Cu theo cường độ bức xạ với năng lượng 0,5MeV.



Hình 13.3. **Đồ thị biến đổi cường độ bức xạ theo thời gian**

https://tieulun.hopto.org

10. Xác định theo chu kì bán phân huỷ

Đối với các mục đích phân tích có thể dùng các bức xạ γ của các mẫu hoạt động phóng xạ nhận được nhân tạo. Trong phương pháp này, người ta xác định bản chất nguyên tố bức xạ có tia β theo chu kì bán phân huỷ, còn hàm lượng của nó theo cường độ bức xạ. Trên hình 13.3 có đưa ra các đường cong thay đổi cường độ bức xạ β theo thời gian đối với mẫu được chiếu vào Al chứa Mn và Na.

Như đã thấy từ hình 13.3, đường cong thay đổi cường độ bức xạ theo thời gian gồm từ 3 phần gần thẳng. Phần thứ nhất tương ứng với sự phân huỷ của đồng vị ít bền nhất là A_{13}^{28} với chu kì bán phân huỷ là 2,4 phút, phần thứ hai tương ứng với đồng vị Mn_{25}^{56} tới chu kì bán phân huỷ 2,5 giờ và phần thứ ba – phân huỷ của đồng vị hoạt động phóng xạ Na_{11}^{24} với chu kì bán phân huỷ 14,8 giờ.

11. Phương pháp pha loãng đồng vị phóng xạ

Một cách khác của phép phân tích định lượng dựa trên việc dùng bức xạ β là phương pháp pha loãng đồng vị phóng xạ.

Người ta thêm một lượng đã biết của nguyên tố cần xác định được đánh dấu bằng một đồng vị hoạt động phóng xạ. Sau đó, nguyên tố được nghiên cứu bằng một cách nào đó được tách ra khỏi chất phân tích, ví dụ bằng cách chiết, kết tủa hay điện phân, v.v...

Theo hoạt độ của một số lượng đã biết của sản phẩm tách ra có thể xác định hàm lượng của nguyên tố được nghiên cứu theo công thức:

$$X = a \times \frac{I_o}{I - 1} \qquad (13.1)$$

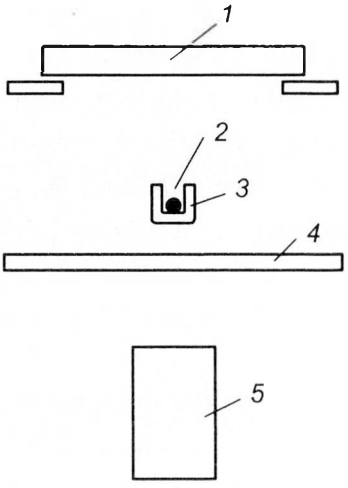
https://tieulun.hopto.org

Ở đây X là hàm lượng của nguyên tố được xác định trong mẫu (gam); a là số lượng của nguyên tố đưa vào được đánh dấu bằng một đồng vị phát xạ (gam); I_o là cường độ bức xạ của đồng phóng xạ; I là cường độ bức xạ của sản phẩm được tách ra.

Chú ý: Nguyên tố cần xác định không nhất thiết phải được tách ra hoàn toàn từ dung dịch phân tích, điều đó làm đơn giản đáng kể phương pháp phân tích.

12. Phân tích dựa theo khả năng của các nguyên tố phát xạ tia β

Cho đến nay mới chỉ xét các phương pháp phân tích kích hoạt phóng xạ dựa trên khả năng của các nguyên tố bức xạ các tia hoạt động phóng xạ xác định. Ngoài ra, có thể dùng khả năng của các nguyên tố phản xạ các tia β. Sơ đồ thiết bị cho phép thực hiện phép phân tích ở hình 13.4.



Hình 13.4. **Sơ đồ thiết bị để phân tích kích hoạt hoạt động phóng xạ**
1: mẫu phân tích; 2: mẫu hoạt động phóng xạ; 3: lớp vỏ bảo vệ; 4: kính lọc; 5: máy đếm các phân tử β.

https://tieulun.hopto.org

Mẫu phân tích (1) được chiếu bằng các hạt β phát ra từ một mẫu hoạt động phóng xạ (2) được đặt trong một lớp bảo vệ (3).

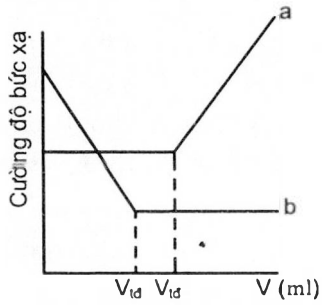
Các tia β phản xạ từ mẫu phân tích đi qua kính lọc bằng nhôm (4) cho phép tách ra các tia phản xạ từ các nguyên tố khác nhau và hướng đến máy đếm các hạt β (5). Nhờ đồ thị chuẩn có thể dựa vào cường độ bức xạ để xác định hàm lượng của các nguyên tố nghiên cứu trong mẫu phân tích.

13. Chuẩn độ hoạt động phóng xạ

Một phương pháp gián tiếp của phân tích kích hoạt hoạt động phóng xạ được dùng chủ yếu trong 2 cách:

Trong cách thứ nhất, người ta chuẩn độ dung dịch chứa ion cần xác định bằng một dung dịch chứa các ion được đánh dấu bằng đồng vị hoạt động phóng xạ, các ion này tạo kết tủa với các ion cần xác định. Vì rằng, đồng vị hoạt động phóng xạ đã thêm vào được tách ra cùng với ion cần xác định vào kết tủa thì hoạt độ của dung dịch không tăng lên.

Sau điểm tương đương, khi trong dung dịch xuất hiện một lượng thừa dung dịch chuẩn hoạt động phóng xạ thì hoạt độ của dung dịch tăng. Trên đồ thị thay đổi hoạt độ phóng xạ của dung dịch ta nhận được một điểm uốn đặc trưng, dựa vào đó có thể dễ dàng xác định điểm tương đương (hình 13.5).



***Hình 13.5.* Các đồ thị chuẩn độ phóng xạ**

https://tieulun.hopto.org

Trong cách thứ hai của phép chuẩn độ đo hoạt độ phóng xạ, người ta thêm một lượng không lớn của đồng vị hoạt động phóng xạ của nguyên tố cần xác định vào dung dịch chuẩn độ để làm chỉ thị. Ở đây, trong dung dịch nhận được một hoạt độ phóng xạ nào đó. Trong quá trình chuẩn độ, ion cần xác định và đồng vị của nó được chuyển vào kết tủa, hoạt động phóng xạ của dung dịch giảm và sau điểm tương đương trở nên hằng định (hình 13.5.b).

Trong cả 2 trường hợp, việc xác định điểm tương đương không gặp khó khăn.

Để cho phép phân tích kích hoạt hoạt động phóng xạ thì nguồn bức xạ hoạt hoá là dụng cụ cơ bản.

14. Bức xạ hoạt hoá bằng các nguồn có năng lượng lớn

Để hoạt hoá các nguyên tố, người ta bắn phá chúng bằng các phân tử có năng lượng lớn: các proton, các đơtron với năng lượng lớn được cung cấp bởi các máy gia tốc khác nhau của các hạt tích điện như các xyclotron, các phazotron và các máy khác.

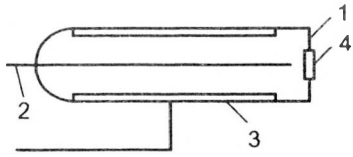
Đặt đối tượng nghiên cứu vào khe của dụng cụ này, qua một thời gian xác định ta nhận được một vật liệu đã được hoạt hoá. Để nhận được dòng nơtron dùng để hoạt hoá thì người ta dùng nguồn poloni – berili của các nơtron. Hoạt độ của vật liệu phụ thuộc vào thời gian chiếu và cần phải được chuẩn hoá nghiêm ngặt khi thực hiện phép xác định.

Để xác định cường độ bức xạ hoạt động phóng xạ β và α, người ta dùng máy đếm (hình 13.6). Giữa ống (1) đặt một điện cực (2), trên mặt trong của ống có điện cực ống (3).

Một thế hiệu cao khoảng 1000 – 1500V được đặt vào 2 điện cực. Trong các điều kiện bình thường trong mạch không có dòng

https://tieulun.hopto.org

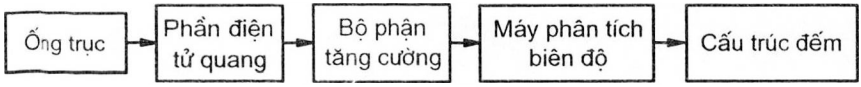
điện chạy qua. Nếu như qua cửa sổ (4) có các phần tử α hay β rơi vào ống thì nó gây ra sự ion hoá khí của ống (khí này được dùng để làm đầy ống), trong mạch xuất hiện xung của dòng điện ghi được bằng máy đếm.



Hình 13.6. **Máy đếm các bức xạ α và β**
1: ống; 2, 3: các điện cực; 4: cửa sổ.

Như vậy có thể tính được số lượng các hạt rơi vào ống từ mẫu nghiên cứu sau một thời gian xác định và xác định được hoạt độ tương đối của mẫu nghiên cứu.

Để nghiên cứu các phổ γ, người ta dùng các máy ghi phổ γ, sơ đồ có tính nguyên tắc của một máy như vậy được vẽ ở hình 13.7.



Hình 13.7. **Sơ đồ thiết bị để nghiên cứu các phổ γ**

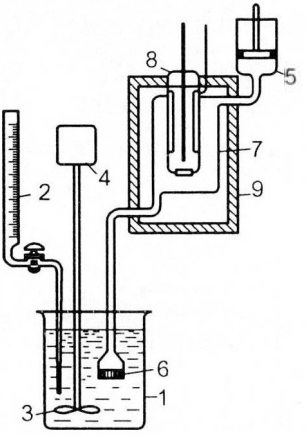
Các tia γ rơi vào tinh thể của ống trụ tinh thể này là NaI – Fe, ZnS – Ag, v.v... Các tia γ rơi vào tinh thể gây ra sự lóe sáng mà cường độ của nó phụ thuộc vào năng lượng của các tia này. Dòng ánh sáng rơi vào phần điện tử quang, ở đây biến thành các xung điện có biên độ khác nhau. Các xung được tăng mạnh trong bộ phận tăng cường và rơi vào máy phân tích biên độ trong đó xảy ra sự phân chia các xung đi qua theo các biên độ.

https://tieulun.hopto.org

Tất cả vùng phổ γ có thể tách ra trên một loạt các kênh tương ứng với vùng xác định các biên độ và thực vậy, vùng xác định của năng lượng các tia γ.

Một vài thiết bị có số kênh đạt được là 200 và nhiều hơn và độ rộng của mỗi một kênh tương ứng gần 0,05MeV. Từ máy phân tích các xung rơi vào cấu trúc ghi cấu trúc này ghi số xung trong một đơn vị thời gian đi ra từ kênh tương ứng của máy phân tích. Cộng lại các chỉ số của cấu trúc đếm, ta nhận được phổ γ của nguồn được nghiên cứu.

Đối với phép chuẩn độ hoạt động phóng xạ, người ta dùng cấu trúc biểu diễn ở hình 13.8.



Hình 13.8. **Sơ đồ thiết bị để chuẩn độ hoạt đông phóng xạ**

1: bình; 2: buret; 3: bộ phận khuấy; 4: động cơ; 5: bơm;
6: bản lọc; 7: buồng; 8: ống đếm; 9: vỏ bọc bằng chì.

Dung dịch chuẩn độ được đặt vào bình (1), trong đó từ buret (2) người ta thêm dung dịch chuẩn. Chất lỏng trong bình được khuấy bằng quạt (3) nhờ động cơ (4). Trong quá trình chuẩn độ,

https://tieulun.hopto.org

dung dịch từ bình để chuẩn độ nhờ bơm (5) qua bản lọc (6) đi vào buồng (7) trong đó có đặt ống đếm (8) ghi hoạt độ phóng xạ của dung dịch. Buồng (7) và ống đếm được đặt vào một vỏ bọc bảo vệ làm bằng chì (9). Sau khi kết thúc đo, dung dịch đã được hút vào lại được đưa trở lại vào bình để chuẩn độ và sự chuẩn độ lại được tiếp tục. Theo các chỉ số máy tính của ống, người ta xây dựng đường cong chuẩn độ trong tọa độ: hoạt độ phóng xạ – thể tích của thuốc thử trên đồ thị như hình 13.5, từ đó xác định điểm tương đương.

Sự nhanh chóng của việc tiến hành đo không có các động tác tách, phân chia, cô đặc và các động tác khác, kể cả độ nhạy cao của phương pháp tạo ra khả năng ứng dụng rộng rãi phương pháp kích hoạt hoạt động phóng xạ hầu như trong tất cả các lĩnh vực sản xuất.

Bằng phương pháp này có thể xác định phần lớn các nguyên tố của bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học. Trong bảng 13.1 có dẫn ra một số nguyên tố xác định được bằng phương pháp này.

Bảng 13.1. Một số nguyên tố xác định được bằng phương pháp kích hoạt phóng xạ

Độ nhạy (%)	Nguyên tố
$10^{-5} - 10^{-6}$	Ca, Si, S, Fe, Zr, Bi
$10^{-6} - 10^{-7}$	Ni, Zn, Ge, Mo, Ag, Cd, Pt, Hg, Ce
$10^{-7} - 10^{-8}$	P, Cr, Co, Gd, Sb, Os, Pd
$> 10^{-8}$	Mn, Cu, In, W, Au, Sm

https://tieulun.hopto.org

15. Phân tích các nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp kích hoạt nơtron (NAA = Neutron Activation Analysis)

Để minh họa một phương pháp áp dụng phép phân tích kích hoạt phóng xạ, dưới đây có trình bày phương pháp phân tích các nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp kích hoạt nơtron NAA.

Đây là phương pháp phân tích vật liệu có khả năng xác định nhanh, với độ chính xác cao tất cả các nguyên tố đất hiếm.

Một trong các ưu điểm của phương pháp là dùng mẫu nguyên khai mà không cần phải xử lí hoá học. Trong trường hợp độ nhạy thấp thì mẫu có thể được xử lí sơ bộ.

Tuy nhiên, phương pháp này có độ nhạy không cao, nhất là trong vùng nồng độ rất thấp. Phương pháp NAA dựa trên phản ứng hạt nhân giữa bia và mẫu cần phân tích với dòng nơtron sinh ra từ các lò phản ứng hạt nhân hoặc nguồn đồng vị phát nơtron.

Nguyên tố cần phân tích sau khi tương tác với nơtron sẽ tạo ra các đồng vị mới có tính phóng xạ. Hoạt độ phóng xạ của đồng vị tạo thành sau phản ứng với thời gian chiếu t tỉ lệ thuận với hàm lượng của nguyên tố cần xác định trong mẫu, tiết diện phản ứng và mật độ dòng nơtron theo công thức:

$$A_0 = \frac{6,02.10^{23}.m_X.K.\sigma.F_0}{A_m}\left[1 - \exp\left(\frac{-0,693t_1}{\tau_{\frac{1}{2}}}\right)\right] \qquad (13.2)$$

Trong đó:

A_0 là hoạt độ phóng xạ của mẫu sau khi chiếu (Bq);

A_m là số khối của nguyên tố cần phân tích;

m_X là khối lượng của nguyên tố X cần xác định (g);

https://tieulun.hopto.org

K là hàm lượng tương đối của đồng vị bị kích thích trong nguyên tố (%);

σ là tiết diện phản ứng (bar, 1 bar = $10^{-24}cm^2$);

F_0 là mật độ dòng chiếu (hạt/cm^2.giây);

t_1 là thời gian chiếu (giây);

$\tau_{\frac{1}{2}}$ là chu kì bán phân huỷ (giây).

Để có kết quả đo ổn định, tránh phải xác định trực tiếp các thông số trên, người ta thường sử dụng kĩ thuật chiếu đồng thời mẫu phân tích và một loạt mẫu chuẩn có thành phần tương tự và đo so sánh.

Phương pháp này đạt độ chính xác ±10% và độ nhạy đối với nguyên tố đất hiếm là 10^{-8} ~ 10^{-10} khi mật độ dòng $F_0 = 10^{13}$ nơtron/cm^2.giây.

Để nhận được kết quả phân tích tốt, người ta thường chiếu mẫu ở các chế độ khác nhau. Chiếu nhanh và phân tích nhanh các nguyên tố có đồng vị "sống" ngắn; chiếu với thời gian dài và sau đó làm lạnh mẫu để phân tích các nguyên tố có đồng vị "sống" lâu.

Khi kết hợp phân tích đồng vị bằng các cột sắc kí cao áp và các đầu đo có độ phân giải cao như HPLC thì có thể xác định được cả 14 nguyên tố đất hiếm trong tất cả các loại mẫu.

Khó khăn gặp phải khi phân tích các nguyên tố đất hiếm trong quặng nguyên khai là hàm lượng của các nguyên tố nằm trong một dải rộng.

Ví dụ như quặng Monazit, Basnerit hàm lượng của xeri trong tổng đất hiếm từ 30 – 50%, trong khi đó hàm lượng của các nguyên tố đất hiếm nhóm ytri lại rất nhỏ (Lu ~ 10^{-3}%). Ngoài ra, tiết diện phản ứng và thời gian bán phân huỷ của các nguyên tố đất hiếm lại rất khác nhau.

https://tieulun.hopto.org

Ví dụ: Ce có tiết diện phản ứng là 0,7 bar, Gd chỉ có $4{,}4.10^{-1}$ bar. Chính vì vậy, việc chọn chế độ chiếu thích hợp đối với các mẫu cụ thể là rất cần thiết nhằm đảm bảo nhận được kết quả phân tích có độ chính xác cao.

Ở Việt Nam, phương pháp này đang được sử dụng tại Viện Nghiên cứu hạt nhân Đà Lạt với hệ thống mẫu chuẩn và các thiết bị đo đồng bộ do IAEA cung cấp.

https://tieulun.hopto.org

Chương 14

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NHIỆT
(NHIỆT KHỐI LƯỢNG, NHIỆT VI PHÂN, NHIỆT QUÉT VI PHÂN, NHIỆT CƠ HỌC, PHÂN TÍCH KHÍ THOÁT RA)

1. Phân tích nhiệt khối lượng (Thermogravimetry TG)

1.1. Đặc điểm của phương pháp

Các phương pháp phân tích nhiệt nghiên cứu những sự biến đổi xảy ra khi ta nung nóng mẫu. Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng nhằm đo những sự biến đổi về khối lượng xảy ra khi nung mẫu. Những biến đổi này có liên quan đến các phản ứng diễn ra khi phân huỷ, sự mất đi của vật liệu dễ bay hơi và các phản ứng với môi trường xung quanh.

Lọ chứa mẫu được nung nóng trong lò ở một tốc độ nung được điều chỉnh và cân mẫu liên tục trên cân. Các số liệu về nhiệt độ và khối lượng được lựa chọn và được xử lí bằng máy tính lắp trong hệ. Việc kiểm tra môi trường xung quanh mẫu có ý nghĩa quan trọng.

Có rất nhiều yếu tố gây ảnh hưởng lên các kết quả nhận được của phương pháp phân tích nhiệt. Những yếu tố này phải được khống chế và ghi lại thật cẩn thận.

Bất cứ những thay đổi vật lí hay hoá học nào có liên quan đến khối lượng đều có thể nghiên cứu được. Sự bay hơi của vật liệu dễ thay hơi, sự oxi hoá và đặc biệt là sự phân huỷ của các muối vô cơ, các mẫu hữu cơ và polime cũng được phân tích nghiên cứu.

https://tieulun.hopto.org

Một thí nghiệm đơn giản nhất có thể áp dụng cho mẫu phân tích là nung nóng nó và quan sát sự biến đổi xảy ra. Những sự biến đổi này có thể là sự biến đổi màu sắc, sự cháy, sự chảy tan ra hay trạng thái của các phản ứng khác. *Nhóm kĩ thuật dùng để đo phân tích trong quá trình nung nóng mẫu mang tên gọi chung là phép phân tích nhiệt.* Bất cứ một tính chất nào thay đổi cũng có thể ghi lại được, giám sát được. Trong bảng 14.1 có liệt kê các phương pháp phân tích nhiệt quan trọng nhất [36].

Bảng 14.1. Kĩ thuật phân tích nhiệt chính

Kĩ thuật	Tính chất	Ứng dụng
1. Nhiệt khối lượng (TG) (Thermogravimetry)	Khối lượng	Phân huỷ
2. Phân tích nhiệt khối lượng (TGA) (Thermogravimetric Analysis)	Khối lượng	Oxi hoá
3. Phân tích nhiệt vi phân (DTA) (Differential thermalanalysis)	Sự khác nhau nhiệt độ	Phản ứng thay đổi pha
4. Phép đo nhiệt lượng quét vi phân (DSC) (Differential Scanning Calorimety)	Dòng nhiệt	Nhiệt dung Các phản ứng biến đổi pha
5. Phân tích nhiệt cơ học (TMA) (Thermomechanical Analysis)	Biến dạng	Sự dãn nở hoá mềm

https://tieulun.hopto.org

Kĩ thuật	Tính chất	Ứng dụng
6. Phân tích cơ học động học (DMA) (Dynamic Mechanical Analysis)	Mô đun	Biến đổi pha Lưu hoá polime
7. Phân tích nhiệt điện môi (DETA) (Dielectric Thermal Analysis)	Điện	Biến đổi pha Lưu hoá polime
8. Phân tích khí phát ra (EGA) (Evolved Gas Analysis)	Khí	Phân huỷ
9. Nhiệt bề mặt (Thermoptometry)	Quang học	Biến đổi pha Các phản ứng bề mặt

Trong khi một số phương pháp phân tích như phép đo quang phổ cho ta các kết quả rất đặc trưng cho từng mẫu riêng, thì các phương pháp phân tích nhiệt chỉ cho biết khái quát về các hiệu ứng. Bất cứ một sự thay đổi nào về khối lượng ở một nhiệt độ xác định như sự bay hơi, phản ứng hoặc sự oxi hoá cũng sẽ ảnh hưởng lên các phép đo nhiệt khối lượng... Có khi có ưu thế khi dùng các kĩ thuật tổ hợp hoặc tiến hành đồng thời 2 phương pháp (tách – xác định) để tận dụng tối đa thông tin từ phép phân tích.

Trong phương pháp TG, mẫu được nung, thường với tốc độ 100°C/phút trong dụng cụ cân nhiệt như được mô tả ở phần 1.2. Chỉ có những sự biến đổi nào gây ảnh hưởng lên khối lượng của mẫu sẽ gây ảnh hưởng lên các phép đo, còn các biến đổi pha như sự dãn nở, mềm hoá hay chuyển hoá tinh thể không gây ra sự biến đổi khối lượng.

https://tieulun.hopto.org

Tốc độ biến đổi khối lượng (dm/dt) phụ thuộc vào lượng mẫu có mặt và hằng số tốc độ phản ứng ở nhiệt độ thực nghiệm.

Đối với các chất rắn, tốt hơn nên sử dụng phân đoạn phản ứng α thay cho nồng độ, và đối với phản ứng đơn giản (bậc một) thì tốc độ có thể được viết theo α như sau:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1-\alpha) \qquad (14.1)$$

K là hằng số tốc độ ở nhiệt độ thực nghiệm và $(1 - \alpha)$ là lượng mẫu còn lại. Cần lưu ý rằng: nhiều phản ứng trạng thái rắn xảy ra với các cơ chế rất phức tạp, và phương trình tốc độ của chúng phức tạp hơn nhiều so với phản ứng này.

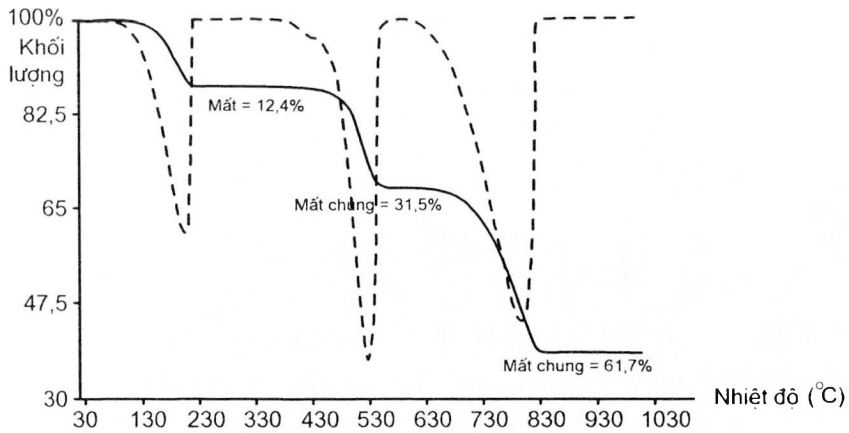
Bất cứ tốc độ biến đổi hoá học nào khi nhiệt độ tăng đều tăng lên. Điều này tương ứng với phương trình sau của Arrhenius trong trường hợp đơn giản nhất:

$$K = A\exp(-E/RT) \qquad (14.2)$$

A được gọi là pre–exponential, E là năng lượng hoạt hoá, R là hằng số khí phân tử và T là nhiệt độ (Kelvin) nhiệt động học.

Biểu thức này cho thấy khi nhiệt độ tăng thì hằng số tốc độ cũng tăng theo hàm mũ. Tổ hợp các hiệu ứng của các phương trình (14.1) và (14.2), kết quả cho thấy: Phản ứng trạng thái rắn sẽ được bắt đầu rất chậm ở nhiệt độ thấp, khi nhiệt độ tăng to có độ tăng, và sau đó lại chậm vì chất phản ứng đã được tiêu tốn hết. Những kết quả này cho ta đường cong được biểu hiện trên hình 14.1. Điều này cũng có nghĩa: khó đánh giá được chính xác nhiệt độ phân huỷ riêng lẻ, xác suất hơn nên đưa ra khoảng nhiệt độ ở đấy phản ứng xảy ra, thậm chí đánh giá nhiệt độ ở đó chỉ có một phần rất nhỏ, ví dụ 0,05% bị phân huỷ.

https://tieulun.hopto.org



Hình 14.1. **Các đường cong TG (——) và DTG (- - - -) của monohidrat oxalat CaC_2O_4, 12,85mg, chén platin, 20°C/phút, nitơ 30cm³/phút [36]**

Nếu như có sự mất khối lượng riêng lẻ xảy ra, ví dụ, lượng hơi ẩm trong đất hoặc trong polime và lượng hơi này đo được thì sự đánh giá là đơn giản. Sự mất khối lượng 1,5% khi một mẫu nilon được nung nóng từ nhiệt độ phòng cho đến 130°C ở phép đo $10^0C.phút^{-1}$, phần trăm hơi ẩm trong nilon là tổng sự mất chỉ liên quan đến hơi ẩm chứ không liên quan đến sự mất của bất kì dung môi khác hay vật liệu dễ bay hơi khác.

Khi có sự mất khối lượng phức tạp xảy ra, bao gồm một số phản ứng thì việc tính toán trở nên phức tạp hơn.

Monohidrat oxalat canxi, $CaC_2O_4.H_2O$ là một ví dụ được nghiên cứu kĩ, được biểu diễn trên hình 14.1. Có 3 giai đoạn tách xảy ra: gần 150°, 500° và 750° tương ứng với việc mất khối lượng gần 12%, 19% và 30% của khối lượng ban đầu. Điều này có thể giải thích như sau:

https://tieulun.hopto.org

$$CaC_2O_4.H_{20}(r) \rightarrow CaC_2O_4(r) + H_2O(h)$$

146,1 128,1 18 mất = 12,3%

$$CaC_2O_4(r) \rightarrow CaCO_3(r) + CO(k)$$

100,1 28 mất = 19,2%

$$CaCO_3(r) \rightarrow CaO(r) + CO_2(k)$$

56,1 44 mất = 30,1%

Các phản ứng này được xác nhận bằng cách phân tích các chất khí bay ra. Chú ý rằng: Trong ví dụ này, các sự mất khối lượng được tính như % của khối lượng mẫu ban đầu.

Trong những trường hợp khó khăn hơn thì các phản ứng có thể lấn lên nhau và vì vậy khó đánh giá được các khoảng nhiệt độ tách ra và có sự mất khối lượng. Để giúp giải quyết vấn đề khó khăn này, phương pháp nhiệt khối lượng vi phân (DTG) cho đường cong là đường nét đứt (– – –) trên hình 14.1. Đường cong này được vẽ bằng máy vi tính từ trường TG có máy tính và dùng dm/dt hay có khi dm/dT như một hàm số của thời gian hay nhiệt độ.

1.2. Kĩ thuật đo

Nhìn chung, thiết bị phân tích nhiệt bao gồm 4 bộ phận:

– Lò nung được kiểm tra bằng máy vi tính và sensor (bộ phận cảm biến) nhiệt độ, thường là với bầu khí quyển được kiểm tra tốt.

– Mẫu phân tích và chén chứa mẫu.

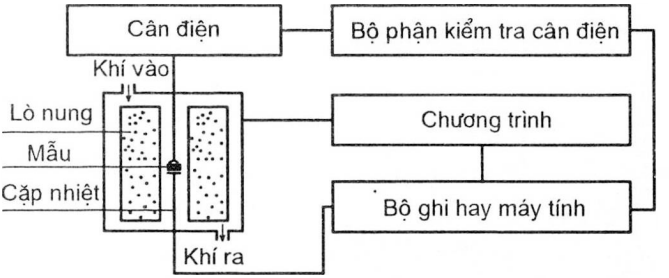
– Các sensor để đo nhiệt độ và tính chất của mẫu.

– Máy vi tính, chọn số liệu và điều chỉnh thiết bị và tính ra kết quả.

Thường dùng lò nung điện, thường bao quanh lò bằng một chất khí thích hợp hay dùng bầu khí trơ, hoặc dùng một môi

https://tieulun.hopto.org

trường mà mẫu có thể cháy, hoặc phản ứng. Nhiệt độ được đo bằng cặp nhiệt hoặc sensor điện trở và việc nung nóng được kiểm tra bằng hệ thống máy tính (hình 14.2).



Hình 14.2. **Sơ đồ của thiết bị phân tích nhiệt khối lượng [36]**

Mẫu phân tích được đặt trong một chén trơ thích hợp, được chế tạo từ alumin, platin hay xeramit. Lượng mẫu khoảng 10mg là đủ. Sensor (phân tử nhạy, đầu dò) để đo nhiệt độ thường dùng nhất là cặp nhiệt thích hợp cho khoảng nhiệt độ nghiên cứu. Để đo khối lượng người ta dùng cân nhiệt. Đây là loại cân điện nhạy được đặt đủ xa cách lò nung để tránh tất cả các hiệu ứng nhiệt, và bất cứ chất khí gây mòn từ mẫu và có khả năng ghi được sự thay đổi nhỏ ở 1µg và khối lượng mẫu khoảng 10 – 100mg. Cân được làm sạch bằng khí nitơ khô để bảo vệ.

Sự chuẩn hoá nhiệt độ không thể thực hiện được bằng các chuẩn IPTS bình thường vì các chuẩn này còn có cả sự không biến đổi khối lượng. Phương pháp có thể được phát triển, sử dụng điểm Curie (T_{Cr}) của các kim loại. Đây là nhiệt độ mà cao hơn nhiệt độ này chúng không có tính sắt từ. Ví dụ, đối với kim loại niken T_{Cr} là 353°C. Bằng cách đặt một nam châm gần mẫu

https://tieulun.hopto.org

chuẩn của niken, khối lượng tăng lên ở nhiệt độ nhỏ hơn 353^{0}C, chứ không phải lớn hơn nhiệt độ này. Bậc thang diễn ra trong trường TG cho phép làm sự chuẩn hoá.

1.3. Thực hành chính xác [36]

Vì các điều kiện thực nghiệm gây ảnh hưởng nhiều lên các kết quả nhận được bằng phép phân tích nhiệt khối lượng cũng như các phương pháp nhiệt khác, ta cần phải tìm ra những nguyên tắc phải tuân theo để nhận được các kết quả có độ lặp lại tốt nhất, hoặc biết được tại sao có sự sai lệch kết quả.

Các chữ đầu SCRAM, từ mẫu (Sample), chén đựng mẫu (Crucible), tốc độ nung nóng (Rate of heating), bầu khí quyển (Atmosphere) và khối lượng mẫu (Mass of sample) cần được nhắc nhở để nhớ và tuần tự như sau:

– Mẫu, nguồn xuất xứ mẫu, lịch sử và bản chất hoá học của nó.

– Chén hay lọ đựng mẫu, kích thước, hình dạng và vật liệu làm ra nó.

– Tốc độ nung nóng mẫu và các chương trình chuyển dạng.

– Khối lượng mẫu và tính chất của nó, kích thước hạt, v.v...

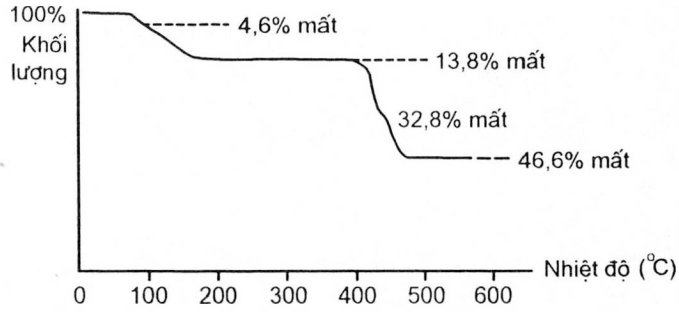
Ví dụ: Một số thực nghiệm nhiệt khối lượng được thực hiện cho các mẫu polime, lượng mẫu thường khác nhau cho từng loại. Thường dùng chén bằng đồng trong môi trường oxi hoá, ở nhiệt độ trên 500^{0}C có sự tạo ra oxit đồng.

1.4. Ứng dụng

Phép phân tích phân huỷ nhiệt các muối vô cơ và các phức chất có ý nghĩa rất quan trọng trong nghiên cứu các chất xúc tác, các chất bán dẫn và các hoá chất tinh khiết.

https://tieulun.hopto.org

Sự phân huỷ của peclorat bari $Ba(ClO_4)_2.3H_2O$ được nghiên cứu bằng phương pháp nhiệt khối lượng và các kĩ thuật phân tích khác. Đường cong TG được biểu diễn trên hình 14.3.



Hình 14.3. **Sự phân huỷ nhiệt của bột bari peclorat $Ba(ClO_4)_2.3H_2O$ 30mg, chén platin, 10°C/phút, nitơ, 10cm³/phút**

Ở đây rõ ràng có hai sự mất khối lượng, cả hai sự mất này xảy ra trong hai giai đoạn: Giai đoạn thứ nhất ở gần 100°C do sự mất nước hiđrat là 13,8%, phù hợp với thực nghiệm. Mất 34,8% tiếp theo khối lượng ban đầu xảy ra gần 450°C phù hợp với sự tạo thành $BaCl_2$:

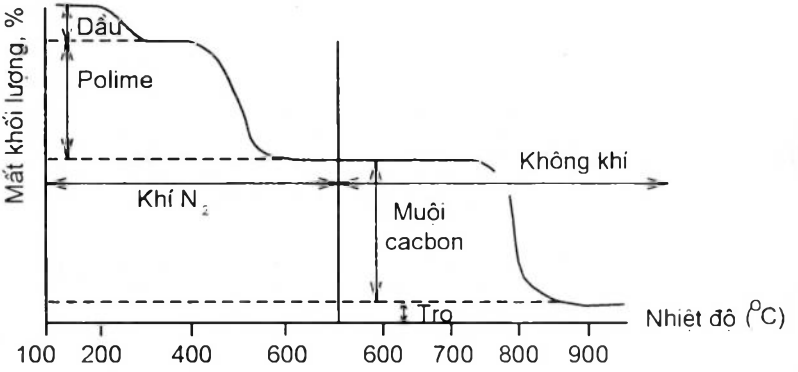
$$Ba(ClO_4)_2 \rightarrow BaCl_2 + 4O_2$$

Độ bền polime có ý nghĩa rất quan trọng và các nhiệt độ phân huỷ của các chất dẻo bán ở thị trường thường được nghiên cứu bằng phương pháp TG. Cơ chế phân huỷ là khác nhau giữa các loại polime khác nhau như nhiệt độ phân huỷ chẳng hạn.

Ví dụ: Polietylen PE và polipropylen bị phân rã hoàn toàn trong một giai đoạn duy nhất giữa 150 và 450°C, nhưng polivinyl clorua PVC cho thấy có hai giai đoạn: giai đoạn thứ nhất mất 60% khối lượng ở gần 400°C. Xenlulozơ và polyacrylamit, mất khối lượng ở một số giai đoạn.

https://tieulun.hopto.org

Việc phân tích cao su có thể được thực hiện bằng phương pháp TG, biểu diễn ở hình 14.4. Phép phân tích được bắt đầu trong bầu khí nitơ. Sự mất ở nhiệt độ thấp <200^{0}C có liên quan đến sự mất hàm lượng dầu của cao su, còn cao su polime bị mất trước 600^{0}C để lại bồ hóng cacbon. Bầu khí quyển bây giờ được thay bằng không khí, khi muội cacbon được oxi hoá hoàn toàn để lại hạt tro.



Hình 14.4. **Đường cong TG của cao su thương phẩm muội cacbon**

Phép phân tích các vật liệu khác như vật liệu dược, than và các khoáng vật bằng phương pháp nhiệt khối lượng cũng là một lợi khí trong nghiên cứu các hiện tượng nhiệt phức tạp.

Đường cong DTG cũng cho phép người phân tích nhận được các thông tin bổ sung vì rằng:

– Độ lớn của tín hiệu DTG, tỉ lệ trực tiếp với tốc độ của phản ứng, cho phép so sánh các tốc độ phản ứng, và

– Đường cong DTG tách các phản ứng có xen phủ rõ hơn đường cong TG.

https://tieulun.hopto.org

2. Phân tích nhiệt vi phân (DTA) và phép đo nhiệt lượng quét vi phân (DSC)

2.1. Nguyên tắc của phương pháp

Cả hai phương pháp này có liên quan đến sự giám sát được hấp thụ hay tách ra trong sự nung nóng mẫu và sự quan hệ trong các môi trường tương tự. Phân tích nhiệt vi phân (Differential Thermal Analysic DTA) giám sát sự khác nhau về nhiệt độ trong lúc đó thì phép đo nhiệt lượng quét vi phân (DSC Differential Scanning Calorimetry) đo công suất cung cấp.

2.2. Thiết bị

Đơn vị thiết bị có một đôi đối xứng sensor nhiệt độ, được đặt vào trong hay ở gần mẫu và các đĩa liên hệ được nung nóng trong lò có giám sát nhiệt độ.

2.3. Những tính chất vật lí và những sự biến đổi

Do nhiệt dung có liên hệ với lượng nhiệt cần thiết để làm tăng nhiệt độ của mẫu lên 1 độ Kelvin, nên có thể nghiên cứu nó bằng phương pháp DTA và DSC. Những biến đổi vật lí như sự dãn nở mềm và sự bay hơi cũng như những sự biến đổi về cấu trúc cho các pic và một số pic có thể dùng để chuẩn hoá hệ.

2.4. Các phản ứng hoá học

Các hợp chất hoá học được nung nóng có thể gây ra sự phân huỷ, sự oxi hoá hoặc những phản ứng khác. Nhiệt độ ở đấy các quá trình này xảy ra và bản chất, tốc độ của các phản ứng được nghiên cứu bằng các phương pháp này.

2.5. Ứng dụng

Cả 2 phương pháp DTA và DSC được ứng dụng để nghiên cứu các hợp chất hoá học tinh khiết, các hỗn hợp như các vật liệu đất sét và than, các mẫu sinh học, các đối tượng dược học và đặc biệt các polime và vật liệu.

https://tieulun.hopto.org

2.6. Các nguyên tắc của phương pháp [36]

Nếu một mẫu trơ như alumin được nung nóng ở một tốc độ hằng định 10^0C/phút, đường cong thời gian – nhiệt độ thực tế là một đường thẳng. Mẫu phản ứng hay dãn nở mềm trong một khoảng nhiệt độ được nghiên cứu sẽ cho những biến đổi nhỏ trên đường cong thời gian – nhiệt độ của nó. Bằng cách nung nóng, cả mẫu phản ứng và cả mẫu so sánh trơ đồng thời ở cùng một tốc độ, thì những biến đổi nhỏ này có thể được ghi lại và được khuếch đại như một hàm số của nhiệt độ. Một ví dụ đơn giản nhất là sự dãn nở mềm của chất rắn tinh thể. Nếu lấy 10mg kim loại indi được nung nóng như là mẫu và một lượng tương tự của alumin như chất so sánh, cả hai được nung nóng ở tốc độ gần như nhau cho đến gần 156^0C thì kim loại indi bắt đầu mềm ra. Hiện tượng này hấp thụ năng lượng và nhiệt độ của nidi tăng lên kém nhanh hơn. Hiện tượng này sẽ tiếp tục cho đến khi indi mềm ra khi nhiệt độ của indi lỏng và alumin lại tăng ở cùng một tốc độ như nhau.

Cả hai hướng xen kẽ có thể tồn tại. Nếu các nhiệt độ của mẫu S và mẫu so sánh R được đo và sự khác nhau nhiệt độ được ghi lại (phân tích nhiệt phân hay phương pháp DTA)

$$\Delta T = T_S - T_R$$

thì pic đi xuống (có nghĩa là cực tiểu) được ghi nhận. Dưới những điều kiện thiết bị được giám sát cẩn thận, thì điều này liên hệ với biến đổi entalpy đối với nhiệt:

$$\Delta H - K\int_i^f \Delta T dt = -KA$$

A là vùng của pic thời gian – nhiệt độ từ điểm đầu (1) cho đến điểm cuối (f).

https://tieulun.hopto.org

Điều này dẫn đến phép đo nhiệt lượng quét thay đổi nhiệt liên tục (heat – flux DSC). Dấu âm (–) là cần thiết vì rằng sự biến đổi entalpy khi dãn nở mềm là dương, nhưng ΔT đối với sự dãn nở này là âm.

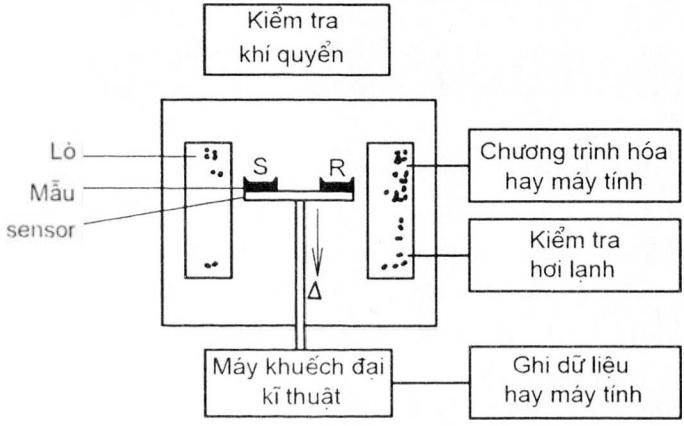
Hướng thứ hai là kiểm tra lượng nhiệt cung cấp cho mẫu và cho chất so sánh (reference) sao cho các nhiệt độ của chúng vẫn còn lại gần như nhau (trong phạm vi có thể làm được). Sử dụng các nhiệt tách ra đối với mẫu và chất so sánh cho phép đo được sự khác nhau của công suất ΔP ghi được. Với sự kiểm tra và chuẩn hoá đúng thì thu được sự biến đổi entalpy của pic trực tiếp từ công thức:

$$\Delta H = \int \Delta P dt$$

Điều này được biết như DSC bù trừ công suất. Về bản chất thì đây là sự minh họa cả hai hướng đều cho các kết quả tương đương với một độ chính xác tương tự.

2.7. Thiết bị

Biểu đồ của máy DSC/DTA được dẫn ra ở hình 14.5.



Hình 14.5. **Biểu đồ của máy DTA hay DSC**
(Δ là sự khác nhau về nhiệt độ hay công suất)

https://tieulun.hopto.org

Nhiệt độ của mẫu, của chất so sánh và của lò được đo bằng cặp nhiệt hay sensor điện trở. Độ nhạy cao và độ ổn định lớn sẽ nhận được nếu dùng sensor phức tạo của vật liệu trơ.

Những yếu tố gây ảnh hưởng lên kết quả của các phương pháp nhiệt (xem ở SCRAM) được xem xét ở dưới đây:

– Mẫu nhìn chung cỡ 10mg, dạng bột sợi hay các chất như monome của sản phẩm chất dẻo. Những chất này được đặt vào chén, chén này không được phản ứng và bền ở khoảng nhiệt độ đã dùng. Các chén platin, nhôm, silica hay alumina thường được sử dụng.

Các đĩa mẫu và chất so sánh (hoặc với bột alumina hay có khi là đĩa không) được đặt vào các hốc chứa chúng ở trong lò nung. Bếp lò điện dây được kiểm tra bằng chương trình máy tính.

– Tốc độ nung nóng được xác định, thường vào khoảng 10K/phút, nhưng khi tiến gần đến cân bằng thì tốc độ nhiệt thấp hơn là cần thiết và các thực nghiệm đẳng nhiệt (isothermal) cũng có thể thực hiện. Các tốc độ nung nóng sẽ giảm bớt thời gian và có thể dùng cho các tình huống như sự cháy, nhưng chúng dẫn đến sự tăng nhiệt của biến cố cần ghi.

– Bầu khí quyển bao quanh các mẫu cần được kiểm tra. Dòng di chuyển chậm của khí nitơ sẽ tạo ra một bầu khí quyển hầu như trơ và loại đi các sản phẩm có hại. Oxi có thể được dùng để nghiên cứu độ bền oxi hoá của các polime. Đioxit cacbon sẽ phản ứng với một số oxit để tạo ra cacbonat.

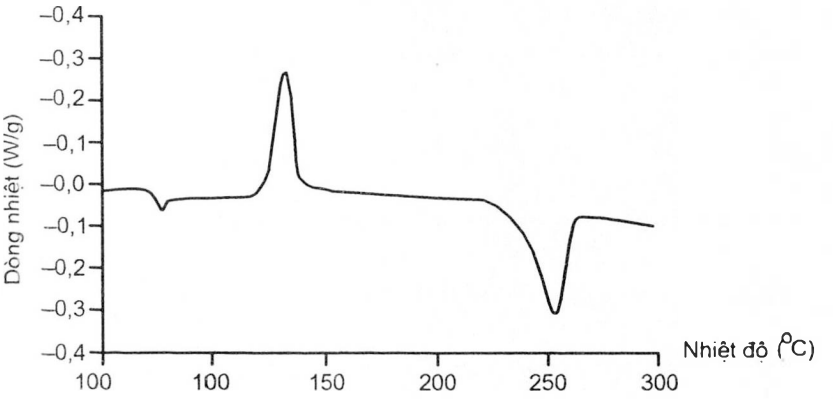
– Khối lượng mẫu cùng với thể tích và sự xếp chặt của nó là yếu tố quan trọng vì những yếu tố này xác định sự truyền nhiệt và sự khuếch tán các chất khí xuyên qua mẫu.

– Máy tính ghi lại các giá trị của ΔT hay ΔP và của nhiệt độ T và thời gian t. Phần mềm máy tính ghi lại một cách chính xác nhiệt độ bằng cách chuẩn hoá, để đo vùng pic và các điểm bắt đầu và để tính các tham số của phản ứng.

https://tieulun.hopto.org

2.8. Các tính chất vật lí và những sự biến đổi

Những biến đổi vật lí điển hình (của polime) được chỉ ra trên hình 14.6. Phần thứ nhất của đồng cong chỉ ra sự lệch nhỏ có liên quan đến nhiệt dung của chất rắn, polime trong suốt. Ở gần 80°C, vật liệu thay đổi bản chất cao su và nhiệt dung của nó tăng. Đây là sự chuyển hoá thủy tinh, T_1 ở gần 120°C, các phân tử của polime có thể chuyển động tương đối đủ tự do để tạo ra pohme tinh thể và như vậy pic tỏa nhiệt (exothermic peak) đối với sự kết tinh lạnh được quan sát. Dạng này bền cho đến khi nó chảy ra ở gần 250°C cho pic thu nhiệt (endothermic peak).



Hình 14.6. **DSC của polietylen terephtalat (PET)**

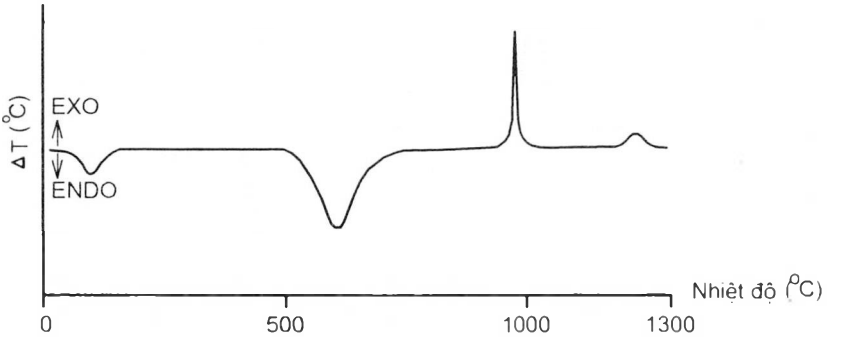
Sự chuẩn hoá của các thiết bị DTA và DSC thường được thực hiện khi dùng các chất chuẩn với các nhiệt độ chuyển hoá được thử nghiệm đặc trưng tốt và entapy của phản ứng, ví dụ, sự nóng chảy của indi xảy ra ở 156,6°C và hấp thụ 28,7J/g, trong khi kẽm nóng chảy ở 419,4°C và hấp thụ 111,2J/g.

https://tieulun.hopto.org

2.9. Các phản ứng hoá học

Sự tác động của nhiệt lên mẫu kéo dài sẽ có lợi cho thử nghiệm sấy khô để xác định một số đặc trưng định tính của vật liệu. Sự dehidrat xảy ra với các hiđrat và với các vật liệu như xenlulozơ. Sự phân huỷ hoá học và sự dãn nở chất khí được quan sát với cacbonat, chúng có thể được đặc trưng bằng DTA và DSC.

Kaolinit (kaolin) là một dạng tinh khiết của đất sét sứ trắng. Nó là aluminosilicat hiđrat, tìm được trong thiên nhiên. Pik nhỏ ở nhiệt độ thấp (hình 14.7) có liên quan đến sự mất hỗn hợp hiđrat. Ở gần 500°C, các nhóm hidroxyl ở biên thoát nước tạo ra sự thu nhiệt rộng, phản ứng tỏa nhiệt để tạo ra phèn (mullite) $3Al_2O_3.2SiO_2$.



Hình 14.7. **Đường cong DTA của kaolinite (kaolin).**

2.10. Ứng dụng

Cũng như nhiều phương pháp nhiệt khác, DTA và DSC không phải là phương pháp đặc trưng phức tạp, nhưng chúng vẫn đóng vai trò là các thử nghiệm quan trọng cho sự đa dạng của các phương pháp và vật liệu.

https://tieulun.hopto.org

Các vật liệu vô cơ, các muối và các phức được nghiên cứu để đo các tính chất vật lí, các biến đổi hoá học của chúng và cách thể hiện của chúng khi nung nóng. Các khoáng vật và các nguồn nhiên liệu như than đá, dầu mỏ cũng được nghiên cứu và khi có một vật liệu mới (như các tinh thể lỏng) được phát hiện thì tất nhiên DSC sẽ được sử dụng để thử nghiệm. Tuy nhiên, ứng dụng lớn nhất của các kĩ thuật này là ở các ngành công nghiệp dược và công nghiệp polime. Một ứng dụng đặc biệt của DSC đối với những biến đổi vật lí là xác định độ tinh khiết. Trong khi một chất nguyên chất được nóng chảy rõ ràng, có thể cao hơn vài chục độ ở gần điểm nóng chảy thực của nó thì mẫu không sạch có thể bắt đầu nóng chảy ở một vài độ thấp hơn nhiệt độ này và cho ta một pic rộng. Phép phân tích máy vi tính của độ nhọn của pic này sẽ cho phép thiết lập được độ tinh khiết, nhưng lại không cung cấp bất cứ thông tin nào về bản chất của độ không tinh khiết.

Nhiều nghiên cứu các phức chất vô cơ, các suy biến polime và các phản ứng giữa các mẫu và các chất khi phản ứng được theo dõi bằng DTA và DSC. Sự oxi hoá của polietylen được thử nghiệm bằng cách nung nóng các mẫu trong oxi hay chứa oxi đẳng nhiệt ở gần 200^0C và sau đó, thay đổi bầu khí quyển bao quanh oxi và ghi lại thời gian phản ứng oxi hoá bắt đầu. Đây là một thử nghiệm bổ ích nhất đối với các ống nước polietylen màu xanh.

3. Phân tích nhiệt cơ học (TMA, THERMOMECHANICAL ANALYSIS)

3.1. Nguyên tắc của phương pháp

Những biết đổi cơ học xảy ra khi mẫu được nung nóng hay làm lạnh có thể được đo bằng các kĩ thuật khác nhau của phân tích nhiệt cơ học.

https://tieulun.hopto.org

3.2. Thiết bị

Phép đo chính xác chiều dài được thực hiện bằng cách sử dụng phương kế. Modun dẻo nhớt được xác định từ các phép đo sức căng ứng suất được đặc trưng bởi một lực dao động ghép vào mẫu rắn.

3.3. Ứng dụng

Các hệ số dãn nở và các nhiệt độ chuyển hoá có thể được đo chính xác bằng các kĩ thuật này. Đường cong polime được nghiên cứu dễ dàng.

3.4. Các nguyên tắc

Khi bất kì một mẫu rắn nào bị nung nóng, nó sẽ bị dãn nở. Hệ số dãn nở tuyến tính α được xác định bằng phương trình:

$$\alpha = \frac{1}{l} \cdot \frac{dt}{dT} - \frac{l - l_0}{(T - T_0) l_0}$$

Ở đây: l là chiều dài, l_0 chiều dài ban đầu và T, T_o là nhiệt độ và nhiệt độ ban đầu. Hệ số dãn nở không hằng định theo nhiệt độ, và chừng nào sự biến đổi pha còn xảy ra, ví dụ từ dạng tinh thể chuyển sang một dạng khác thì nó còn thay đổi. Điều này là rất quan trọng đối với polime và các mẫu như thủy tinh: chúng bị dòn thấp hơn nhiệt độ chuyển hoá thủy tinh, T_g, nhưng dễ uốn và đàn hồi cao hơn nhiệt độ này. Điều này được chỉ ra ở hình 14.9. Phép đo chiều dài, hay nói chung đo kích thước như thể tích cũng được so sánh với chậm kế (dilatometry).

Khi một mẫu phải chịu một lực F thì nó có thể xử sự khác nhau bằng các cách khác nhau, lực lớn có thể đột nhiên làm vỡ nó, trong lúc đó lực nhỏ làm biến dạng nó và chất lỏng thì sẽ chảy. Sự biến dạng dẻo là thuận nghịch và mẫu trở lại hình dạng ban đầu khi lực di chuyển. Ở trên giới hạn dẻo có thể chịu

https://tieulun.hopto.org

sự biến dạng dẻo không thuận nghịch và nó biến thành một hình dạng mới.

Đối với vật liệu dẻo thực sự, cách xử sự được mô tả bằng một modun dẻo (hay modun Young's), E:

$$E = \left(\frac{\text{Sức căng}}{\text{Ứng suất}} \right) = \left(\frac{F}{A} \right) \left(\frac{\Delta l}{l} \right).$$

Ở đây: F là lực áp đặt, A là vùng mặt cắt (lớp) đi qua, l là chiều dài và Δl sự thay đổi độ dài đo được.

Phần lớn các vật liệu như các polime, các kim loại có những tính chất dẻo và nhớt và chúng được mô tả như là các vật liệu dẻo, nhớt. Điều này gây ra tình trạng phức tạp hơn và modun đo được E* cũng trở nên phức tạp:

$$E^* = E' + iE''$$

Ở đây: E' là được gọi là modun tích lũy, E" là modun mất và tỉ lệ với $i = \sqrt{-1}$

$$tg\delta = \frac{E'}{E''}$$

Không cần lưu ý bản chất bao hàm về cơ chế và toán học, phép đo modun và tgδ mất cũng cho phép nghiên cứu nhiều mẫu thương phẩm quan trọng.

3.5. *Thiết bị*

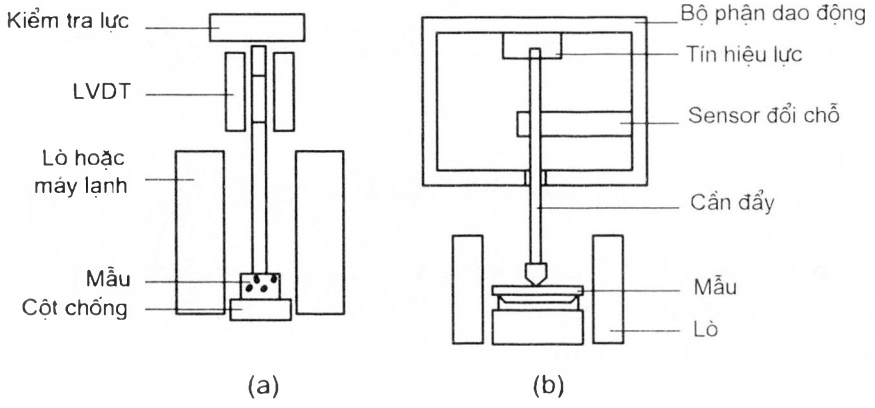
Thuật ngữ phân tích nhiệt cơ học TMA thường được sử dụng khi lực áp đặt là hằng định, nhưng ngược lại, nếu lực là đàn hồi (thay đổi) thì kĩ thuật được dùng là phân tích cơ học nhiệt động DMA.

https://tieulun.hopto.org

Lò nung, máy tính, kiểm tra bầu khí quyển, sensor nhiệt độ cũng tương tự như đã mô tả trong phần G_1 và G_2 đối với các phép đo, các chén đựng mẫu và sensor thì rất khác nhau.

Đối với TMA thì chiều dài của mẫu và những sự biến đổi trong chiều dài xảy ra trong khi nung nóng được đo bằng máy biến thế vi phân thay đổi tuyến tính (LVDT = Linear Variable Differential Transformer). Sự hoạt động của lõi máy biến thế tạo ra tín hiệu điện nhạy để ghi nhận và tín hiệu này được chuyển đến hệ dữ liệu.

Mẫu được đặt lên cột chống không có lò và sự tiếp xúc được thực hiện với LVDT qua cái cần. Lực được áp đặt trực tiếp, bằng cách thêm trọng lực cho cái cần hoặc điện bằng cách dùng LVDT. Nếu vật nặng bằng không (zero) được áp đặt cho mẫu thì sự dãn nở sẽ được đo. Giản đồ của hệ được chỉ ra ở hình 14.8.a.



Hình 14.8.

a) Sơ đồ của hệ TMA; b) Sơ đồ của hệ DMA có sử dụng ba chỗ nối.

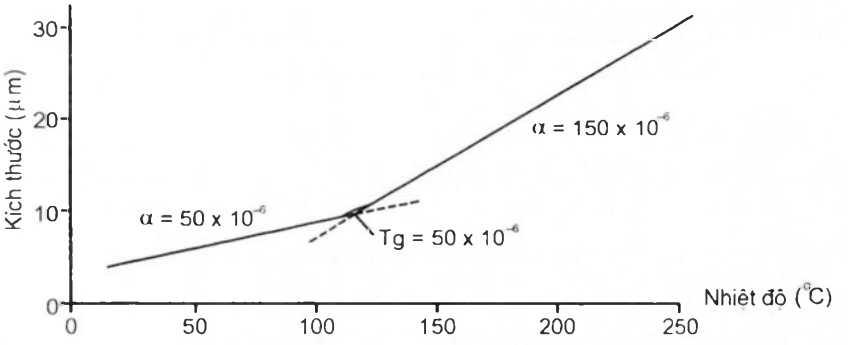
Trong DMA, hệ có thể hoạt động trong một số cách khác nhau để nghiên cứu sự nén, sự trượt, chỗ uốn hay sự xoắn. Lực dao động được áp đặt bằng cơ học và cách xử sự của mẫu tạo

https://tieulun.hopto.org

hình dạng đáp lại của hệ. Tần số dao động có thể thay đổi nhưng thường khoảng 1 – 10Hz. Từ sự chuẩn hoá của máy, dữ kiện có thể hoạt động để sự tích lũy và modun mất. Một hốc chứa đối với DMA có 3 điểm nối được chỉ ra ở hình 14.8.b.

3.6. Ứng dụng

Sự dãn nở của cấu tử chất dẻo có thể được nghiên cứu bằng TMA. Hình 14.9 chỉ ra rằng: dưới 112^{0}C, hệ số dãn nở khoảng 1/3 cửa giá trị trên nhiệt độ này. Điều này đo được nhiệt độ chuyển hoá của thủy tinh, T_g là 112^{0}C. Lưu ý rằng: kích thước của mẫu rất nhỏ và sự biến đổi về kích thước thậm chí cũng rất nhỏ.

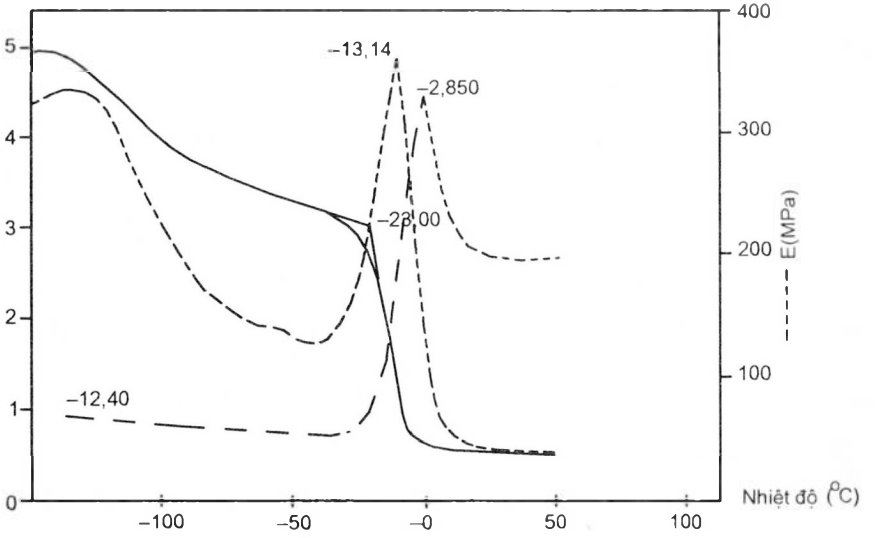


Hình 14.9. **Đường cong TMA đối với bảng (bàn) vòng quanh (Circuit board)**

Các thiết bị tương tự cũng có thể được sử dụng để nghiên cứu sự mềm ra và sự thâm nhập, sự phình ra (trương phồng) bởi dung môi và đá túp.

DMA của cấu tử dẻo được minh hoạ trên hình 14.10.

https://tieulun.hopto.org



Hình 14.10. **Các vết của phím cao su nhựa mủ chỉ ra sự chuyển hoá nhiệt độ thấp ở −124°C. Sự biến đổi thủy tinh ở −13°C.**

Đối với nhiều chất dẻo, cấu trúc của nó gây ra các sự chuyển hoá nhiệt độ thấp đặc trưng. Các dung môi hoặc hỗn hợp dung môi có các nhiệt độ hạ thấp của sự chuyển hoá này và điều đó được quan sát dễ dàng bằng các thực nghiệm DMA.

Các mẫu mềm, mặc dù có sự chuyển hoá nhiệt độ, môđun tích lũy giảm, trong lúc đó thì môđun mất và tgδ mất cho các pic rộng. Ở sự chuyển hoá thủy tinh, E' nhìn chung giảm trong lúc đó modun mất, E" và tgδ cho thấy pic nhọn được chỉ ra ở lúc bắt đầu của cách xử sự dẻo, nhớt không thuận nghịch.

Cũng cần lưu ý rằng: độ nhạy của kĩ thuật DMA nhìn chung lớn hơn độ nhạy của TMA hoặc DSC trong sự chuyển hoá ghi được. Các kĩ thuật so sánh của phép phân tích nhiệt điện môi (DETA hay DEA) cho các kết quả tương tự vào bao gồm một vùng tần số rộng.

https://tieulun.hopto.org

4. Phân tích khí tách ra (EGAEVOLVED GAS ANALYSIS)

4.1. Nguyên tắc của phương pháp

Khi các mẫu được nung nóng, các sản phẩm bay hơi và các chất khí có thể xảy ra. Việc ghi nhận sự kiện này có thể được thực hiện bằng nhiều kĩ thuật phân tích. Các sản phẩm rắn được phân tích tốt.

4.2. Thiết bị

Sự tách ra bằng kĩ thuật sắc kí và phép phân tích bằng các phép đo phổ, chuẩn độ và phép đo điện thế đều có thể sử dụng để nhận biết và đo các chất khí bay ra.

4.3. Ứng dụng

Sự phân huỷ các polime, chưng cất các loại dầu và bay hơi các chất khí từ các khoáng vật, các chất vô cơ và phức chất cũng như sự ghi các sản phẩm của các phản ứng xúc tác,... tất cả đều được nghiên cứu bằng các phương pháp EGA.

Các phương pháp xác định có liên quan là các phép đo phổ hồng ngoại, Raman, phép đo phổ khối lượng, nhiệt trọng lượng, phép đo nhiệt quét vi phân, phân tích nhiệt cơ học.

4.4. Những nguyên tắc

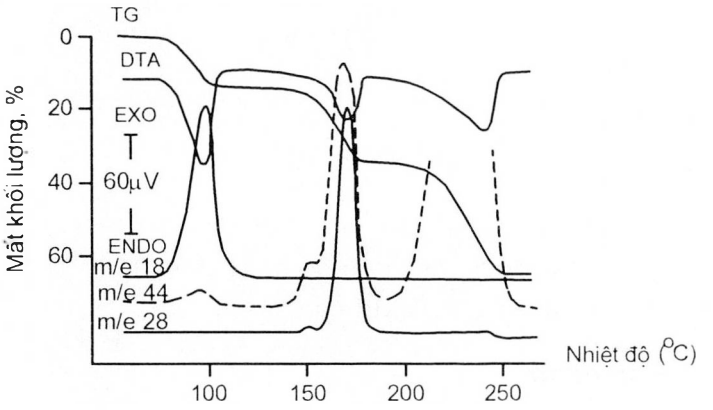
Trong quá trình nung nóng, bất kì phản ứng nào hoặc sự phân huỷ nào cũng có thể tạo ra các chất khí.

Mặc dù, các chất khí có khi được hấp thụ, tuy nhiên, nhìn chung thì kĩ thuật thường dẫn đến việc phân tích các chất khí bay ra.

Ví dụ, sự phân huỷ ba giai đoạn của monohiđrat oxalat canxi cho hơi nước đầu tiên, sau đó monooxit cacbon và cuối

https://tieulun.hopto.org

cùng là đioxit cacbon. Mỗi một trong các giai đoạn này có thể được ghi nhận, ví dụ, bằng phép đo phổ khối lượng như được chỉ ra ở hình 14.11.



Hình 14.11. **Sự ghi nhận bằng phép đo phổ khối lượng (MS) và sự nhận biết các chất khí bay ra trong sự phân huỷ của monohiđrat canxi oxalat**

Giai đoạn một, nước tách ra ($\frac{m}{e} = 18$); giai đoạn hai, monooxit cacbon CO ($\frac{m}{e} = 28$) phân li để tạo thành đioxit cacbon CO_2 ($\frac{m}{e} = 44$).

Nếu một số chất khí được tách ra đồng thời thì chúng có thể được tách ra bằng các phương pháp hoá học hay sắc kí. Các phương pháp phân tích định tính, định lượng các chất khí có thể được phân loại như sau:

– Các phương pháp vật lí: đo độ dẫn điện, tỉ trọng, độ hấp thụ.

https://tieulun.hopto.org

– Các phương pháp hoá học: chuẩn độ, phản ứng điện hoá.

– Các phương pháp quan phổ: phép đo phổ hồng ngoại, phép đo phổ khối lượng, phép đo màu.

Các phương pháp này được mô tả trong các phần khác nhau. Điều quan trọng cần chú ý rằng: cả thiết bị và cả phép phân tích được đặt ra để ngăn ngừa bất cứ phản ứng nào của pha khí tiếp tục xảy ra.

4.5. Thiết bị

Để làm được các phép đo đồng thời, thì các chất khí tách ra thường được ghi nhận trong dòng khí mang từ các phương pháp nhiệt khối lượng hay phân nhiệt khác. Điều này được đảm bảo bằng việc kiểm tra nhiệt độ được chương trình hoá của quá trình nung nóng và xử lí mẫu chính xác.

Các detector vật lí giống như các detector được sử dụng cho sự ghi nhận sắc kí có khi cũng dùng để ghi các chất khí bay ra, nhưng chúng không giống như các detector này.

Hơi ẩm có thể được đo một cách định lượng bằng cách dùng đồng hồ hơi điện dung hay bằng cách hấp thụ và bằng cách xác định điện phân.

Các phương pháp hoá học bao gồm cả nhiều kĩ thuật được mô tả trong các phần trước. Các chất khí axit hay kiềm bất kì cũng có thể được ghi nhận bằng cách hấp phụ hay chuẩn độ hoặc bằng phép đo điện thế. Các điện cực màng nhạy đối với chất khí và các điện cực chọn lọc ion khác cho phép phân tích các anion halogenua (X^-) và sunfit.

Các phương pháp quang phổ, đặc biệt là MS và phép đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT/IR) được sử dụng, thường được tổ hợp với nhiệt khối lượng. Đối với các phân tử cực và có khối lượng phân tử thấp thì phương pháp FT/IR đặc biệt bổ ích. Đối

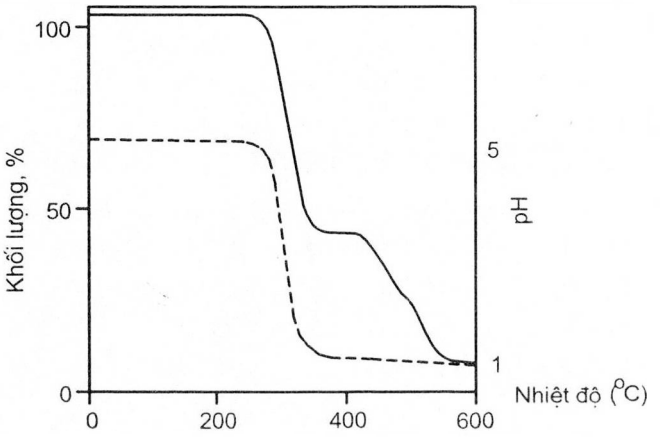
https://tieulun.hopto.org

với các phân tử không phân cực và có khối lượng phân tử cao, thì phép đo MS còn thích hợp hơn nữa. Tuy nhiên, đây là những vấn đề chung cho các kĩ thuật đo: Thiết bị phân tích nhiệt hoạt động ở áp suất khí quyển, còn MS hoạt động ở chân không (áp suất ~ 10^{-7}mmHg), xem [36].

Thiết bị đặc biệt cho phép nghiên cứu các chất khí để nghiên cứu môi trường và cần lưu ý rằng: vi quang phổ dàn nóng (hoặc vi phân tích nhiệt) và nhiễu xạ tia X có thể được sử dụng để quan sát sự biến đổi trong bã rắn.

4.6. Ứng dụng

Các chất khí axit như HCl bay ra trong lúc nung nóng polivinyl clorua có thể được đo bằng sự thay đổi pH hay bằng sự hấp thụ trong dung dịch kiềm và bằng cách chuẩn độ ngược hoặc sử dụng điện cực chọn lọc cho ion Cl^-. Điều này được chỉ ra trên hình 14.12.



Hình 14.12. **Sự bay hơi khí HCl từ polyvinyl clorua được ghi nhận bằng phép đo pH (– – –) và trong quá trình TG (———)**

https://tieulun.hopto.org

Đioxit cacbon từ bê tông chịu nhiệt có thể được hấp thụ trong $Ba(OH)_2$ và được đo bằng phép đo độ dẫn điện. Amoniac được bay ra từ các hợp chất của nhôm – amoni được đo bằng sự thay đổi pH.

Amoniac bay ra từ các khoáng vật và các tập hợp phức tạp của các sản phẩm từ sự phân huỷ polime, được đo và xác định bằng phép đo FT/IR. Việc ghi nhận bằng phổ MS các chất khí, cả phân cực và không phân cực (ví dụ, các chất khí axit, các hiđrocacbon và thậm chí cả các phân tử đồng nhân hai nguyên tử như oxi, được tạo ra một phương pháp thực nghiệm rất linh hoạt để phân tích sự phân huỷ các vật liệu, đặc biệt là các polime. Các nhựa phenolfomanđehit bị phá huỷ ngay thành một số giai đoạn ở trên nhiệt độ khoảng 100 đến 600^0C và sự bay nước, fomanđehit, amoniac và ở nhiệt độ cao hơn là phenol, có thể được ghi nhận bằng phép đo phổ khối lượng được chỉ ra trong quá trình phân huỷ.

https://tieulun.hopto.org

Chương 15
PHÉP ĐO PHỔ PHÁT XẠ TIA X

Trong chương 4, ta xét đến 3 phương pháp đo quang nguyên tử trong vùng UV–VIS (có và không có ngọn lửa) là:

- Phép đo phổ phát xạ nguyên tử (Atomic Emission Spectrometry = AES).
- Phép đo phổ hấp thụ nguyên tử (Atomic Absorption Spectrometry = AAS).
- Phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử (Atomic Fluorescence Spectrometry = AFS).

Trong chương 15 và chương 16 ta xét thêm 2 phép đo phổ:

- Phép đo phổ phát xạ tia X (X – Ray / ES = X – Ray Emission Spectrometry).
- Phép đo phổ plasma cảm ứng tổ hợp (ICP/S = Inductively Coupled Plasma Spectrometry).

Các phương pháp quang phổ này có ứng dụng quan trọng và rộng rãi trong Hoá học Phân tích và các ngành khác.

1. Nguyên tắc của phương pháp đo phổ phát xạ tia X [36]

Sự kích thích những electron bên trong sẽ đưa một số electron đến mức năng lượng cao. Khi các electron này trở về các mức năng lượng thấp hơn, chúng phát bức xạ trong vùng tia X, đặc trưng cho nguyên tố cần xác định.

https://tieulun.hopto.org

2. Thiết bị

Sự kích thích bằng các electron có năng lượng cao, hoặc bằng các phần tử hoạt động phóng xạ, hoặc bằng tia X có thể được sử dụng. Phép phân tích các tia X phát ra bằng cách sử dụng các máy phân tích tinh thể được theo dõi bằng các detector ion hoá khí hay các máy đếm nhấp nháy. Các detector bán dẫn không tán sắc và các máy phân tích có xung cao, đa kênh thường được sử dụng tổ hợp (nối với) kính hiển vi điện tử quét.

3. Ứng dụng

Phân tích nguyên tố các kim loại và các mẫu khoáng vật cũng như các nghiên cứu bề mặt và việc xác định các kim loại nặng trong dầu mỏ là những ứng dụng điển hình.

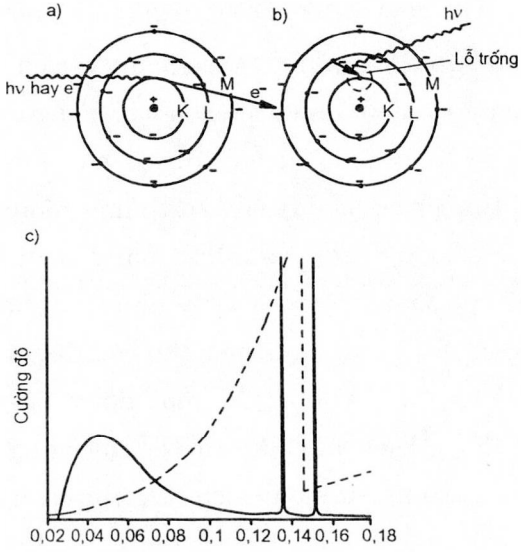
4. Các nguyên tắc

Mỗi một nguyên tố có các electron chiếm các mức năng lượng đặc trưng bằng các số lượng tử. Sự mô tả đơn giản cho mức năng lượng thấp nhất là mức K, sau đó là mức L, mức M, v.v... Mặc dù đối với các nguyên tố có số nguyên tử thấp thì các electron này có thể tham gia tạo liên kết, đối với các nguyên tố có số nguyên tử cao như niken hay đồng thì các electron này là các electron bên trong và chúng không có ảnh hưởng lớn bằng sự thay đổi hoá trị và liên kết. Ví dụ đơn giản được chỉ ra trên hình 15.1.

Nguyên tử bia được bắn phá bằng một nguồn bức xạ có năng lượng cao, ví dụ bằng các electron được tăng tốc hoặc các phân tử hoạt động phóng xạ. Điều này gây ra sự kích thích khiến electron lớp trong K hoàn toàn bị bật ra khỏi nguyên tử để lại một chỗ trống trong lớp K (hình 15.1.a). Electron từ lớp L có năng lượng cao có thể nhảy vào mức năng lượng thấp hơn phát xạ các tia X sơ cấp mà bước sóng của chúng phù hợp với sự khác nhau giữa các giá trị năng lượng của các lớp L và K (hình 15.1.b). Cách xử sự tương tự nếu xảy ra hiện tượng electron

https://tieulun.hopto.org

được kích thích thoát khỏi mức L hay các mức cao hơn. Vì rằng mức L có hai mức năng lượng khác nhau một ít tương ứng với các obitan 2s và 2p nên sự phát xạ thực tế là duplet: các đường K_{α_1} và K_{α_2}. Nếu electron chuyển từ mức M thì vạch K_β được tạo ra và nếu từ M đến L thì L_α tạo ra,... Các photon tia X có năng lượng cao có thể tương tác với mẫu và bị hấp thụ, gây ra sự đẩy ra các electron bên trong như đã chỉ ra ở hình 15.1.c. Điều này gây ra phổ phát xạ huỳnh quang tia X. Quá trình cạnh tranh bao gồm cả hiệu ứng Auger, ở đấy photon được chuyển biến nội tại và electron được phát xạ.



Hình 15.1

a. Sự kích thích nguyên tử;

b. Sự hồi phục và phát xạ huỳnh quang của tia X;

c. Phổ phát xạ tia X của đồng (Cu) (đường ——) cộng với sự hấp thụ tia X của niken (Ni) (đường – – –).

https://tieulun.hopto.org

Định luật Moseley cho thấy: đại lượng nghịch đảo của bước sóng $\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ của mỗi dãy đặc trưng của tia X, ví dụ dãy K_α liên hệ với số nguyên tử Z của nguyên tố theo công thức:

$$\frac{1}{\lambda} = a(Z - b)^2$$

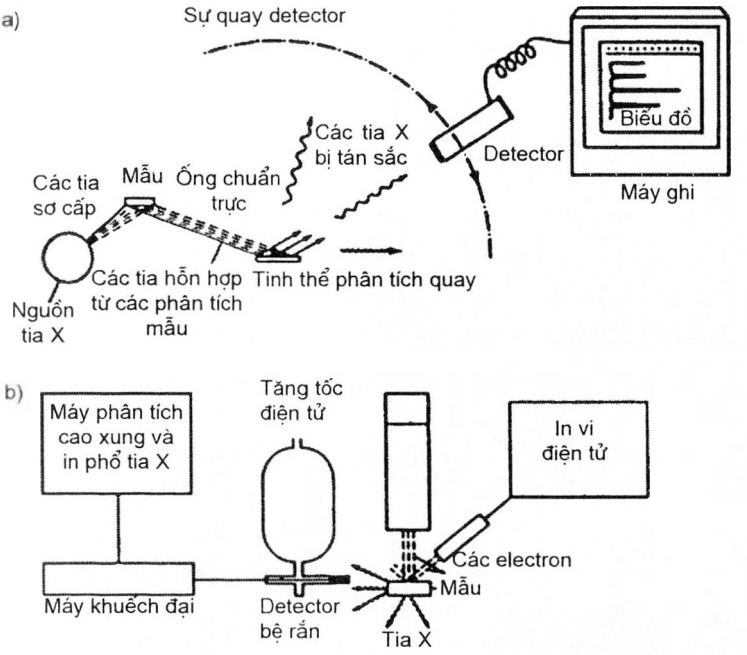
Ví dụ, K_α của đồng (Cu) là vạch có bước sóng 0,154nm và Z = 29, trong khi đó đối với niken (Ni) có giá trị 0,166nm và Z = 28.

Sự hấp thụ của tia X cần được xem xét vì một số nguyên tố có thể hoạt động như các phin lọc cho các cấu tử đang chuyển động của phổ tia X, và mẫu tự nó cũng sẽ hấp thụ. Sự hấp thụ của tia X phụ thuộc vào bề dày của sự thâm nhập vào bia và hệ số hấp thụ khối lượng được xác định bằng số nguyên tử của nguyên tố và bước sóng của tia X. Tuy nhiên, sự hấp thụ không đi theo đường cong phẳng phiu, mà cho các dãy đỉnh hấp thụ, chúng xuất hiện khi năng lượng ion hoá đối với các electron K, L hoặc M đạt được. Điều này xảy ra vì rằng năng lượng nhiều hơn được hấp thụ trong sự kích thích electron trong bia. Đối với niken, đỉnh xảy ra ở 0,148nm, điều đó nghĩa là phin lọc niken sẽ hấp thụ đường K_β của đồng ở gần 0,139nm, mạnh, nhưng hấp thụ các đường K_α của đồng ở 0,154nm rất ít. Điều này được chỉ ra trên hình 15.1.c. Trong nền (phông) phức tạp thì tất cả các nguyên tố sẽ góp phần vào sự hấp thụ.

https://tieulun.hopto.org

5. Kĩ thuật thực nghiệm

Có hai loại chính của thiết bị được sử dụng cho phép đo phổ phát xạ tia X. Hai loại này được minh họa trên các hình 15.2.



Hình 15.2

a) Quang phổ kế tia X tán xạ;

b) Máy phân tích thăm dò vi điện tử electron được tái sản xuất từ F. W. Fifield và D. Kealey[1].

Trong thiết bị tán sắc, mẫu là bia để bắn phá bằng các tia X có năng lượng cao từ nguồn, nhìn chung là ống phát tia X chứa bia như vonfram, trong đó các electron được tăng tốc bằng

[1] Các nguyên lí và thực hành hoá phân tích, 2000, tái bản lần thứ 5 được sự cho phép của Black Well Science Lid.

https://tieulun.hopto.org

một hiệu thế 50kV. Các tia X sơ cấp này kích thích mẫu để tạo ra các tia X đặc trưng cho nguyên tố trong đó. Các tia này được nhiễu xạ bởi máy phân tích tinh thể, ví dụ liti florua hay thạch anh, chúng tách ra các tia X phù hợp với phương trình Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Ở đây n là bậc của nhiễu xạ; λ là bước sóng của tia X tạo ra bởi mẫu; d là khoảng cách giữa hai mặt tinh thể (lattice spacing) và 2θ là góc qua đó tia X đã nhiễu xạ.

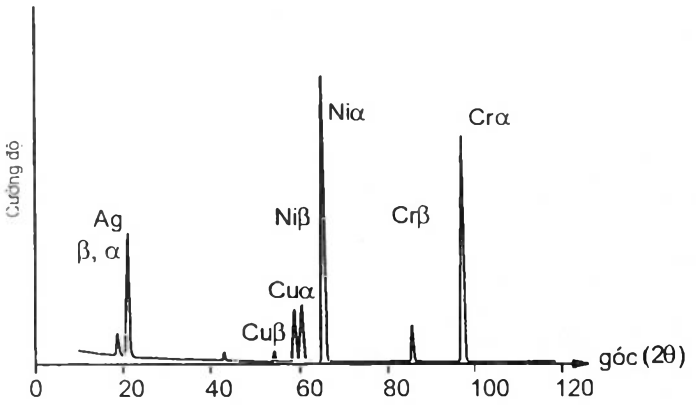
Bằng tinh thể quay, mỗi một tia X đi đến có thể được ghi nhận trong detector (hoặc là ống Geiger – Müller, hay máy đếm nhấp nháy hay tỉ lệ). Vì tín hiệu phát ra bởi máy tính tỉ lệ phụ thuộc vào năng lượng của các photon tia X đi đến, nên có thể sử dụng để tăng độ phân giải và làm giảm nền (phông). Điều này được minh họa trên hình 15.3, ở đây cường độ của các tia X đặc trưng phụ thuộc vào góc 2θ.

Trong máy phân tích thăm dò, mẫu tự nó được sử dụng như bia đối với chùm electron, được chỉ ra ở hình 15.2.b. Ở đây chùm chính là chùm của kính hiển vi điện tử quét (SEM Scanning Electron Microscope). Điều này đặc biệt có giá trị để có được khả năng làm giảm hình ảnh thị giác của bề mặt mẫu và phân tích hàm lượng nguyên tố của bề mặt này. Ở đây detector bệ rắn được sử dụng, nó ghi lại tất cả các bức xạ được kích thích đồng thời, và máy phân tích đa kênh sau đó làm giảm hỗn hợp của xung điện áp tương ứng với phổ tia X.

Điều này cũng được biết như là phép phân tích tán sắc năng lượng của tia X (EDAX = Energy Dispersive Analysis of X – rays).

Sự ghi nhận và việc đo được các nguyên tố có mặt trong mẫu rất có giá trị và một ví dụ trên hình 15.3 chỉ ra phép phân tích một mẫu hợp kim chứa Ag, Cu, Ni và Cr.

https://tieulun.hopto.org



Hình 15.3. **Phổ phát xạ tia X của một hợp kim kim loại**

Khả năng của huỳnh quang tia X để phân tích các mẫu rắn phức tạp không cần đến các phương pháp hoá học ướt, thiêu đốt có những ưu việt đáng kể đối với ngành luyện kim, khoáng vật và phân tích xi măng cũng như phân tích các sản phẩm hoá dầu.

Phân tích thăm dò electron và EDAX cho phép phân tích chính xác vùng nhỏ xíu, đường kính ở 1μm. Ví dụ, sự phân bố của các polime phụ trợ và sự có mặt của nồng độ cao của nguyên tố của các mẫu sinh học quan tâm được nghiên cứu một cách dễ dàng.

https://tieulun.hopto.org

https://tieulun.hopto.org

Chương 16

PHÉP ĐO PHỔ PLASMA CẢM ỨNG TỔ HỢP

1. Nguyên tắc của phương pháp [36]

Plasma tạo ra một nguồn kích thích có nhiệt độ cao đối với phép đo phổ nguyên tử. Phép phân tích định lượng một số lớn các nguyên tố có thể đạt được nhanh chóng. Bằng cách kết hợp phép đo phổ plasma cảm ứng tổ hợp (ICP, Inductively Couped Plasma spectrometry) với phép đo phổ khối lượng (ICP – MS) thì các đồng vị riêng biệt được nhận biết và được xác định định lượng.

2. Plasma cảm ứng tổ hợp

Sự phóng điện điện áp cao trong luồng khí agon tạo ra plasma, plasma này được nhận bởi nhiệt cảm ứng liên quan với trường của cuộn dây có tần số vô tuyến. Dung dịch mẫu được phun sương vào plasma. Bức xạ được kích thích được phân tích bằng cách sử dụng bộ đơn sắc (monochromator) và detector nhân quang (photomultiplier).

3. Phép đo phổ plasma cảm ứng tổ hợp – phổ khối lượng

Nếu một phần của mẫu được chảy ra từ plasma được hướng vào phổ kế khối lượng thì phổ khối lượng nhận được được sử dụng để phân tích các nguyên tố và để xác định tỉ số các đồng vị.

https://tieulun.hopto.org

Trong phần này, các kiến thức có liên quan là: phép đo phổ phát xạ nguyên tố dùng ngọn lửa, phép đo phổ hấp thụ và huỳnh quang nguyên tử và phổ khối lượng đã được xét trong các chương trước.

4. Các nguyên tắc

Khi nung nóng đến nhiệt độ cao trên 6000K thì các chất khí như agon tạo ra plasma có chứa một tỉ lệ cao electron và ion. Plasma có thể được tạo ra bằng sự phóng điện hồ quang DC (arcdischarge) hoặc bằng sự nung nóng cảm ứng trong đèn cảm ứng tổ hợp plasma (ICP).

Sự phóng điện điện áp cao từ cuộn dây Tesla qua khí agon đang chảy tạo ra các electron tự do; các electron tự do này sẽ "làm nóng chảy" khí thành plasma. Nếu plasma cảm ứng được đưa vào trường điện từ cao tần, sau đó nó sẽ làm tăng tốc các ion và các electron gây ra sự va chạm với chất khí (supportgas) agon và chất phân tích (analyte). Nhiệt độ tăng lên gần 10.000K. Ở nhiệt độ này, năng lượng chuyển hoá là có hiệu quả và plasma trở thành tự giữ được. Nó được giữ ở chỗ bởi trường từ trong dạng của quả cầu lửa. Mẫu dạng aerosol được đưa vào quả cầu lửa ở tốc độ cao và được đẩy qua nó, trở nên được nung nóng và nổi lên như "lông chim"; nó chứa các nguyên tố của mẫu hoặc các nguyên tử hay các ion, thoát khỏi sự tái hợp phân tử. Khi được làm lạnh đến gần 6000 – 7000K, chúng trở về trạng thái cơ bản phát ra các vạch phổ đặc trưng của chúng. Kĩ thuật này được biết như phép đo phổ phát xạ nguyên tử ICP (ICP – AES = ICP Atomic Emission Spectrometry), có khi còn được gọi là phép đo phổ phát xạ quang học ICP (ICP – OES = ICP – Optical Emission Spectrometry).

https://tieulun.hopto.org

Nếu như một phần của "lông chim" được đưa vào phổ kế khối lượng thì khối lượng các đồng vị của các nguyên tố có mặt có thể được ghi nhận. Đây chính là kĩ thuật ICP – MS (phép đo phổ ICP – MS).

Các phép đo định lượng đều có thể tiến hành được cả bằng phép đo phổ ICP – AES và phép đo phổ ICP – MS.

5. Thiết bị plasma cảm ứng tổ hợp

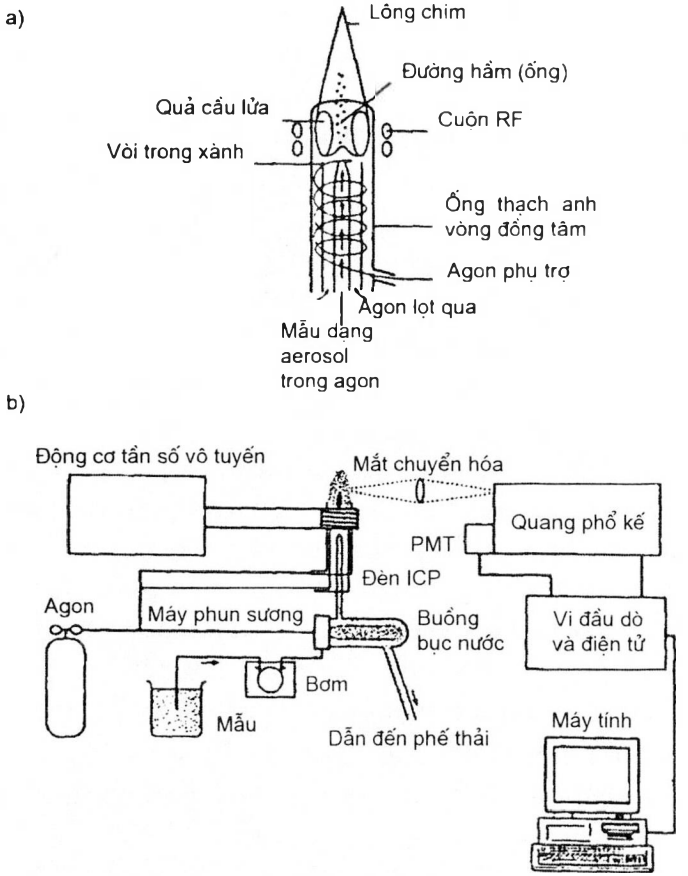
Agon được cấp với tốc độ 10 – 15*l*/phút qua ống thạch anh ba vòng tròn đồng tâm của đèn, được chỉ ra trên hình 16.1a. Dòng tiếp tuyến của chất khí trong ống vòng ngoài cùng chứa plasma, trong khi đó ống trung tâm mang các giọt mẫu sương mù được phân tán trong agon.

Plasma được tạo ra bằng sự đốt cháy ở điện áp cao và được duy trì bằng một trường từ của một động cơ tần số vô tuyến được cấp công suất 2kV gần 27MHz. Mẫu được bơm vào máy phun sương và những giọt cuối cùng được tải bằng chất khí, trong lúc đó, các giọt lớn khác chảy đến phần thải ra từ buồng bụi nước. Hệ các dung môi nhớt không dùng được. Các máy phun sương chất rắn cao, ở đây vật liệu đặc biệt và vữa chịu lửa được đưa vào ICP. Sự tiêu mòn laser (ở đấy mẫu được bay hơi bằng nguồn laser hướng lên nó) và sự tái tạo ra hiđrua cũng được sử dụng.

Sự bay hơi nhiệt điện cũng có thể sử dụng cho các chất rắn. Trong phần phép đo phổ phát xạ nguyên tử dùng ngọn lửa, ta thấy: mẫu khi bị nung nóng sẽ tạo ra các nguyên tử bị kích thích. Mặt chuyển hoá nấn cho thẳng hàng với đáy của "lông chi", ở đây sự hồi phục của nguyên tử là thường thấy nhất. Bức xạ kích thích từ đèn ICP được hướng vào bộ tạo đơn sắc (monochromator) và được ghi nhận bằng ống nhân quang (PMT) hay detector "polychromator". Sự sản xuất sau đó được tiến

https://tieulun.hopto.org

hành và tạo ra dưới sự kiểm soát của máy tính như một phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng tổ hợp (ICP – AES).



Hình 16.1

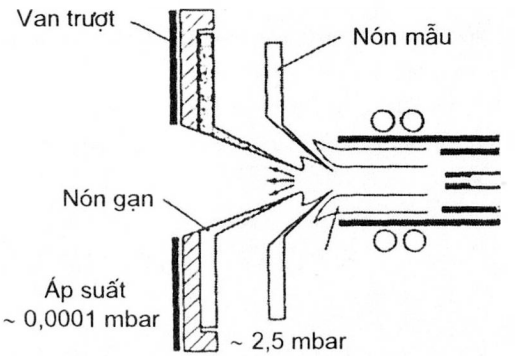
a) Đèn ICP;
b) Sơ đồ của phổ kế ICP – AES

https://tieulun.hopto.org

ICP – AES có thể ghi nhận được một số lớn các nguyên tố ở các nồng độ thấp hơn so với kĩ thuật phát xạ hay hấp thụ nguyên tử khác. Ví dụ, ở nồng độ 1 – 10ppb, ICP – AES có thể đo được cho trên 30 nguyên tố, trong khi AES và AAS chỉ đo được cho gần 10 nguyên tố.

6. Phép đo phổ plasma cảm ứng tổ hợp – khối phổ

Bằng cách chiết các nguyên tử từ plasma lạnh thì có thể khai thác độ nhạy và độ chọn lọc của phổ kế khối lượng. Hình 16.2 cho ta sơ đồ của hệ thống ICP – MS.



***Hình 16.2.* Sơ đồ của hệ thống ICP – MS [36]**

Đèn ICP nằm ngang được đặt tiếp với lỗ hổng nước lạnh để ở nón mẫu. Mẫu đầu tiên ở áp suất khí quyển được gạn xuống dưới qua nón niken nước lạnh qua miệng nhỏ vào vùng áp suất thấp dần cho đến khi các ion của mẫu đi vào phổ kế khối lượng.

Bình thường thì phổ kế khối lượng qua drupole được sử dụng, nhưng thiết bị tiêu điểm (tập trung) kép cũng được dùng. Cả hai mô hình hoạt động đều được sử dụng. Hoặc phổ kế khối

https://tieulun.hopto.org

lượng có thể cố định để chọn tỉ số $\frac{m}{e}$ riêng và giám sát ion đơn hay phổ khối lượng có thể được quét để nhận được một bức tranh đầy đủ của tất cả tỉ số $\frac{m}{e}$ và các ion. Vì đèn ICP có thể tạo ra các ion cũng như các nguyên tử từ mẫu, nó tạo ra nguồn có sẵn cho phổ kế khối lượng. Vấn đề nảy sinh có liên quan đến sự gây cản trở lẫn nhau.

– Cản trở đồng khối xảy ra ở chỗ các nguyên tố khác nhau tạo ra các ion có cùng tỉ số $\frac{m}{e}$, ví dụ, ở $\frac{m}{e}$ = 40 có Ca và Ar, cả hai nguyên tố này có các ion phong phú có ^{40}K. Ở $\frac{m}{e}$ = 58 có ^{58}Ni, ^{58}Fe cản trở lẫn nhau.

– Cản trở nhiều nguyên tố xảy ra khi các phần tử phân tử hoặc các ion tích điện gấp hai xảy ra ở cùng tỉ số $\frac{m}{e}$ như một ion phân tích. Ví dụ $^{32}S\ ^{16}O$ và $^{31}P\ ^{14}O^{1}H^{+}$, cả hai cản trở với ^{46}Ti và $^{40}Ar^{16}O$ cản trở ^{56}Fe.

– Ảnh hưởng của nền (phông) có thể xảy ra khi muối thừa hoặc các chất rắn không bay hơi.

Một số cản trở này có thể được làm khác biệt bằng cách sử dụng kĩ thuật pin phản ứng: chất khí như heli được thêm vào để bằng các phản ứng phân tử thì các ion cản trở có thể biến thành các phần tử không còn cản trở nữa hoặc được làm khác biệt bằng cách lọc đa cực.

Độ nhạy nhìn chung là rất cao đối với một số lớn nguyên tố, thường là 10 lần hay nhạy hơn độ nhạy của ICP – AES vì ICP – MS có thể được quét trên một vùng khối lượng rộng mỗi

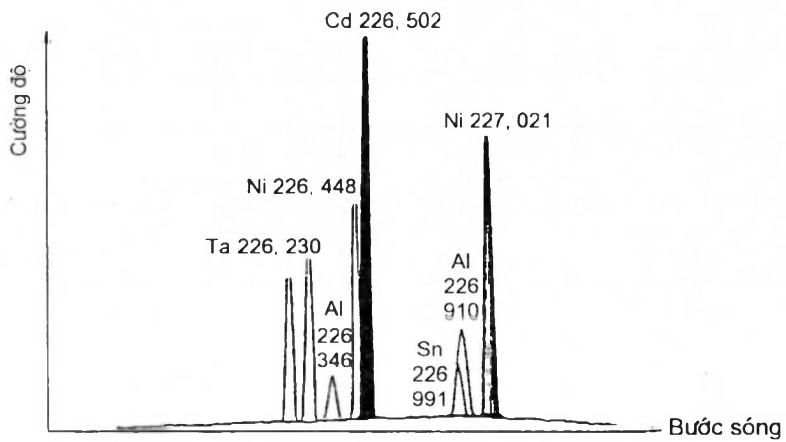
https://tieulun.hopto.org

nguyên tố được xác định đồng thời. Ngoài ra, các đồng vị được tách ra sao cho thay đổi được tỉ số đồng vị tạo ra từ các nguồn hoạt động phóng xạ hay các nguồn khác, hoặc cần cho xác định tuổi thọ địa chất, có thể đo được chính xác. Nếu sự cản trở xảy ra thì các đồng vị xen nhau (có thể thấy được) được dùng cho phép phân tích định lượng.

7. Ứng dụng

Với ICP – AES thì có cản trở nhỏ từ sự ion hoá do có thừa electron. Ở nhiệt độ cao có thể đảm bảo là sự cản trở sẽ nhỏ hơn từ các phần tử phân tử hoặc từ nền (matrix). Vì rằng số lớn các vạch phát xạ cơ bản đã được kích thích thì vạch xen phủ có thể hiếm xảy ra. Hình 16.3 chỉ ra sự phát xạ đồng thời của một số các vạch cơ bản từ mẫu. Trên 70 nguyên tố, cả kim loại và phi kim có thể xác định được.

Trong bảng 16.1 có đưa ra chi tiết các giới hạn phát hiện của các kĩ thuật quang phổ nguyên tử khác nhau.



***Hình 16.3.* Xác định đồng thời 7 nguyên tố bằng ICP – AES.**

https://tieulun.hopto.org

ICP – AES cho được khoảng tuyến tính rộng của sự ghi nhận. Ví dụ, đối với chì thì khoảng tuyến tính kéo dài từ 0,01 đến 10ppm.

Thủy ngân trong nước thải có thể xác định được bằng ICP – MS, sử dụng đồng vị thủy ngân dễ kiếm ^{202}Hg. Vì chì từ các nguồn khác nhau có thể có thành phần khác nhau, ICP – MS có thể sử dụng để xác định nguồn của sự nhiễm bẩn môi trường. Việc nghiên cứu xác định hàm lượng vết và các phép đo các đồng vị sau khi tách sắc kí các phần tử cũng cho thấy giá trị của ICP – MS.

Bảng 16.1. Các giới hạn phát hiện của phép đo phổ phát xạ nguyên tử (ppb (μg/*l*))

Nguyên tố	Ngọn lửa (FAES)	ICP – AES	ICP – MS
Al	10	4	0,1
Ba	1	0,1	0.02
Be	–	0,06	0,1
Cu	10	0,9	0,03
Mn	10	0,4	0,04
P	–	30	20
Pb	100	20	0,02
Zn	10	1	0,08

https://tieulun.hopto.org

Chương 17

CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔ HỢP GIỮA TÁCH – XÁC ĐỊNH HỢP CHẤT

1. Giải pháp tổ hợp (Combined approach) [36, 6]

Trong các chương trước ta đã xét nhiều phương pháp phân tích quang phổ như:

– Phép đo phổ hấp thụ electron vùng (UV–VIS);

– Phép đo phổ huỳnh quang, lân quang phân tử (MFS, MPS);

– Phép đo phổ phát xạ nguyên tử (AES);

– Phép đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) ;

– Phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử (AFS);

– Phép đo phổ phát xạ tia X (X – Ray ES);

– Phép đo phổ cảm ứng tổ hợp (ICP);

– Phép đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR);

– Phép đo phổ cộng hưởng spin electron (ESR);

– Phép đo phổ khối lượng (MS);

– Phép đo phổ hấp thụ tia X (X – Ray AS);

– Phép đo phổ nhiễu xạ tia X (X – Ray DS);

– Phép đo phổ huỳnh quang tia X (X – Ray FS);

– Phép đo phổ hồng ngoại (IR/S);

– Phép đo phổ tán xạ tổ hợp (phổ Raman: Raman/S).

https://tieulun.hopto.org

Ta cũng đã xét đến các phương pháp tách, phân chia và làm giàu bằng:

– Chiết bằng dung môi (hay hỗn hợp dung môi) hữu cơ.

– Các phương pháp tách bằng sắc kí (10 phương pháp).

– Các phép tách, phân chia khác như chưng cất, thăng hoa, điện hoá, đun nóng vùng, cộng kết, kết tủa, v.v...

Hiện nay, trong Hoá học hiện đại xuất hiện nhiều phương pháp (kĩ thuật) tổ hợp giữa tách, phân chia – xác định hàm lượng cho ta hiệu quả cao, tăng độ nhạy, độ chọn lọc, độ chính xác, phân tích nhanh, thuận lợi, xác định đồng thời nhiều nguyên tố, nhiều hợp chất và nhiều ưu điểm khác nữa. Sau đây xét những ưu thế của các phương pháp kết hợp này và một số phương pháp kết hợp làm ví dụ minh họa.

2. Chiến lược phân tích tổ hợp

Chiến lược phân tích mẫu để xác định thành phần, cấu trúc, tính chất của chúng thường đòi hỏi việc áp dụng nhiều hơn một phương pháp của kĩ thuật phân tích đã được xem xét. Việc ứng dụng các kĩ thuật và thiết bị phức hợp cho khả năng nhiều hơn đáng kể một phép phân tích để thực hiện trên cùng một mẫu ở cùng một thời gian, tạo ra được những phương pháp có hiệu quả cao để phân tích các mẫu phức tạp.

3. Cách giải quyết vấn đề

Để giải quyết được nhiều vấn đề phân tích phải sử dụng một số các kĩ thuật và các phương pháp. Các cấu tử của các chất tạo ra trong thiên nhiên cần được tách ra và được nhận biết (phát hiện). Việc giải quyết vấn đề được hỗ trợ nếu như một số kĩ thuật phân tích được sử dụng và thời gian có thể được rút ngắn nếu các phép phân tích được thực hiện đồng thời.

https://tieulun.hopto.org

4. Các ưu việt của các phương pháp (kĩ thuật) tổ hợp

Bằng cách sử dụng nhiều kĩ thuật tổ hợp cả tách và tổ hợp thì có nhiều ưu việt cho người phân tích: có được nguồn thông tin bổ sung thêm, tiết kiệm thời gian phân tích và mẫu được tận dụng tối đa [36].

Các kiến thức có liên quan trong phần này là các kĩ thuật tách, phân chia và các phương pháp đo phổ. Các đầu dò (sensor) tự động hoá và máy tính.

5. Biện pháp tổ hợp

Trong các phần khác của giáo trình này có mô tả một số kĩ thuật, các phương pháp của phép phân tích định tính, định lượng và cấu trúc. Trong trường hợp các mẫu có nguồn gốc thiên nhiên và các mẫu do con người chế tạo ra, các mẫu môi trường hoặc các hỗn hợp thiên nhiên phức tạp, ta không chỉ sử dụng một kĩ thuật mà phải dùng tổ hợp một số kĩ thuật để có thông tin đầy đủ về bản chất của mẫu.

Sự kết hợp đặc biệt nổi bật là sự kết hợp giữa tách và các kĩ thuật đo phổ. Cùng với các kĩ thuật điện hoá, chúng tạo được những ưu thế cơ bản cho nhà Hoá học phân tích. Một số kĩ thuật đặc biệt khác như phép phân tích nhiệt có thể được tổ hợp với các phương pháp này để phát hiện các chi tiết chính xác của các quá trình xảy ra.

Nếu phân tích vật liệu chưa biết, đầu tiên cần phải xác định xem mẫu là một chất duy nhất hay hỗn hợp. Độ sạch của các chất như các chất dược liệu là rất quan trọng. Việc tách bằng các kĩ thuật chuyên dụng cho khả năng phát hiện một số cấu tử trong mẫu.

https://tieulun.hopto.org

Thậm chí những chất riêng biệt cũng có thể là các phân tử hoá học phức tạp. Cần phải dùng một số kĩ thuật phổ để xác định chúng.

Thiết bị có thể cần được đáp ứng đặc biệt nếu cần hai hay nhiều kĩ thuật hoạt động chung có hiệu quả, ví dụ cho chất khí phát ra từ máy sắc kí ở áp suất khí quyển vào lạch của phổ kế khối lượng.

Dưới đây là hai chiến lược thay phiên nhau để phân tích mẫu bằng kĩ thuật phức hợp:

– Một số mẫu đại diện được lấy từ vật mẫu, mỗi mẫu được phân tích bằng cách dùng các điều kiện tối ưu cho các kĩ thuật đã được lựa chọn. Điều này được gọi là phương thức đa chức năng (multidisciphinary approach). Ví dụ, mẫu dược phẩm có thể cần phải được phân tích bằng các phép đo phổ UV–VIS, NMR, MS và các kĩ thuật quang phổ khác.

– Một mẫu đại diện riêng biệt được lấy và được phân tích bằng thiết bị dùng để thực hiện nhiều hơn một kĩ thuật phân tích cho một lần mẫu. Ví dụ, với mẫu không bền về mặt hoá học và không bền nhiệt có thể được nghiên cứu bằng sắc kí nối với phổ kế hồng ngoại. Nếu các thiết bị cho sắc kí và phép đo phổ hồng ngoại được tổ hợp với nhau sao cho các phép phân tích được thực hiện về thực chất ở một lần mẫu thì điều này được gọi là phương thức đồng thời và thường được viết bằng gạch nối sao cho chúng có thể biểu diễn như là các kĩ thuật ghép nối. Ví dụ GC – MS và GC – IR.

6. Giải quyết vấn đề

Phương pháp phân tích mỗi mẫu cần được tối ưu hoá ở tất cả các giai đoạn để lấy được một lượng thông tin cần thiết, điều này được xét chi tiết trong các phần trước.

https://tieulun.hopto.org

Mẫu nghiên cứu và lượng mẫu sẵn có có thể xác định do kĩ thuật được dùng. Độ chính xác định lượng và các cấu tử được tìm theo cách chọn phương pháp. Hoặc cấu trúc chính xác của cấu tử chưa biết cần xác định hoặc đơn thuần cần chỉ ra loại hoá học của nó, có thể khống chế thời gian cần cho phép phân tích và chuẩn bị báo cáo phân tích cuối cùng.

Yếu tố thời gian có tầm quan trọng sống còn trong thời hạn của phòng thí nghiệm phân tích. Bất cứ phương pháp nào tiết kiệm được thời gian hoặc phương pháp có thể hoạt động một cách tự động dưới sự giám sát của máy tính cho các mẫu liên tiếp nhau (được mô tả trong [36]) là rất có giá trị. Tương tự, nếu điều này có thể tổ hợp với sự linh hoạt điều khiển của máy tính để giúp cho việc xác định cấu trúc, sau đó, điều này tạo ra sự tiết kiệm thời gian tiếp theo.

7. Các ưu thế

7.1. Phương thức tổ hợp thường tạo ra nhiều thông báo hơn so với thông báo nhận được do sử dụng chỉ một kĩ thuật riêng biệt.

7.2. Phép phân tích đa chức năng là một công cụ cần thiết trong công việc của một nhà Hoá học phân tích, nếu làm khác đi sẽ sai lệch hoặc nhận được các kết quả không chính xác.

7.3. Các kĩ thuật tổ hợp (Hyphenated – techniques) tiết kiệm được thời gian do có hai hay nhiều phép phân tích có thể cũng được tiến hành cùng một lần mẫu, vì rằng thiết bị kết hợp được những nét đặc trưng cả hai phương pháp riêng lẻ và thời gian chuẩn bị mẫu được rút ngắn.

7.4. Kĩ thuật tổ hợp cho ra thông tin phân tích chính xác cho cùng một mẫu, xác định được: mẫu thực sự đại diện cho vật liệu

https://tieulun.hopto.org

được phân tích. Nếu như sự so sánh giữa các mẫu là cần thiết thì về bản chất, sự nhiễm bẩn pha tạp sẽ không xảy ra.

7.5. Một ưu thế khác của phương thức tổ hợp là ở chỗ nhận được các phổ đồ hoặc sắc kí đồ ấn định thời gian (hoặc ấn định nhiệt độ). Nếu những sự biến đổi này xảy ra có liên quan đến phản ứng, sự thay đổi hơi hoặc sự tách ra thì những biến đổi này có thể được nghiên cứu bằng cách ghi lại các dữ liệu phân tích ở thời gian đặc trưng (hay khoảng nhiệt độ).

Sau đây để minh họa cho kĩ thuật hay phương pháp tổ hợp, ta sẽ xem xét các phương pháp tổ hợp giữa tách – xác định hợp chất sau:

– Sắc kí khí – phổ hồng ngoại (Gc – IR/S)

– Sắc kí khí – phổ khối lượng (Gc – MS)

– Sắc kí lỏng – phổ khối lượng (Lc – MS)

– Phép đo phổ plasma cảm ứng tổ hợp – phổ khối lượng

– Chiết trắc quang (huỳnh quang, cực phổ, đo hoạt độ phóng xạ, hấp thụ nguyên tử (AAS), phát xạ nguyên tử (AES), huỳnh quang nguyên tử (AFS).

Sau đây ta lần lượt xem xét một số trong các phương pháp tổ hợp này.

8. Sắc kí khí – phổ hồng ngoại (Gc – IR/S) [36]

8.1. Nguyên tắc của phương pháp

Việc sử dụng các kĩ thuật sắc kí cho hỗn hợp cần tách là lợi khí phân tích quan trọng. Các cấu tử cần tách được phân loại bằng thời gian lưu giữ của chúng, nhưng những kĩ thuật khác có thể sử dụng để hỗ trợ cho việc nhận biết. Phép đo phổ hồng ngoại (IR/S) có khả năng tìm được các nhóm chức nào đã có mặt trong các cấu tử cần tách.

https://tieulun.hopto.org

8.2. Thiết bị

Tổ hợp sắc kí khí với phép đo phổ hồng ngoại bao gồm cả việc cho qua các dung dịch trong luồng khí mang xuyên qua tế bào (lỗ nhỏ). Khí hồng ngoại được nung nóng được đặt trong phổ kế biến đổi Fourier quét nhanh.

8.3. Ứng dụng

Phép đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier – sắc kí khí được sử dụng trong phép phân tích các vật liệu sinh học như các hương liệu, để xác định các tỉ lệ và bản chất cấu tử, phân tích các dung môi nhằm xác định độ sạch và thành phần của chúng và để xác định các sản phẩm có được khi các chất chịu sự phân huỷ bằng nhiệt.

Trong phần này các kiến thức có liên quan là: sắc kí khí (các nguyên tắc và thiết bị, các phương pháp sắc kí và ứng dụng), phép đo phổ hồng ngoại và phổ Raman, các nguyên tắc và thiết bị ứng dụng phép đo phổ hồng ngoại và phổ Raman.

8.4. Các nguyên tắc

Kĩ thuật sắc kí đã được ứng dụng để tách các hỗn hợp nhiều cấu tử. Tuy nhiên, việc nhận dạng các phần tách ra bởi thời gian ghi nhận nó riêng lẻ thường không được rõ ràng. Phép đo phổ hồng ngoại là rất hữu hiệu và là kĩ thuật linh hoạt (đa năng) để nhận dạng các nhóm chức. Những thiết bị mới có sử dụng biến đổi Fourier được vi tính hoá tạo ra các thông báo đặc biệt đã được tổ hợp sẵn với các sắc kí đồ sử dụng các vạch chuyển hoá nhiệt và tế bào khí, làm cho sự ghi nhận nhanh và nhận biết được các hợp chất còn chưa biết dễ dàng hơn.

https://tieulun.hopto.org

8.5. Thiết bị

Việc chọn sắc kí khí đòi hỏi một yêu cầu là: Các cấu tử cần phải bay hơi đủ để cho qua cột sắc kí và có sự khác nhau rõ trong các tính chất để phân giải được bởi pha tĩnh. Trong trường hợp đơn giản, phải có sự khác nhau một vài độ trong điểm sôi đủ làm được sự tách. Tất cả các vấn đề như nhiều cột các pha tĩnh, các chất khí và chương trình hoá nhiệt độ được mô tả trong sắc kí khí đều có thể được đáp ứng cho việc sử dụng với Gc – FT/IR.

Việc lựa chọn cột là rất quan trọng. Độ nhạy lớn của các hệ FT/IR và những sự cải tiến trong sự ghi nhận cho phép sử dụng các cột mao quản; chúng tạo ra các pic nhọn.

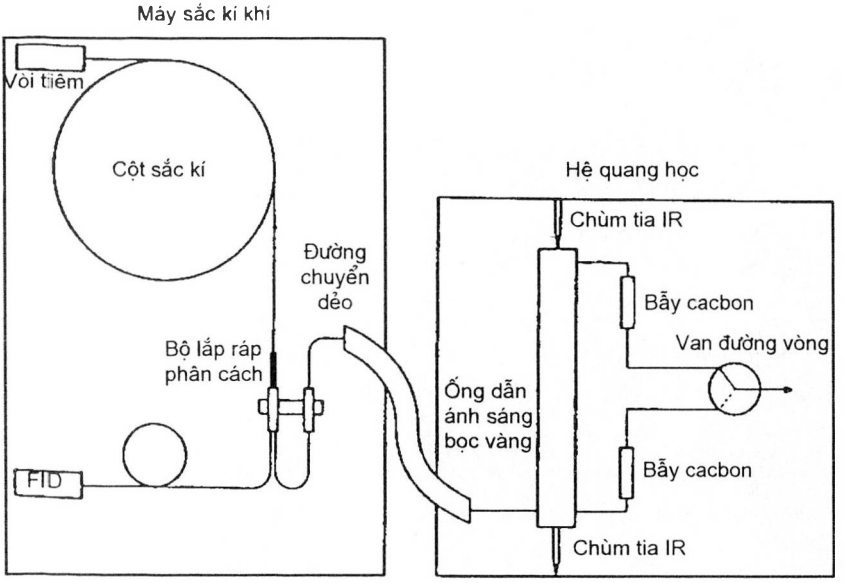
Thường dùng cột silica có chiều dài là 30m, đường kính chảy ra 0,3mm được tẩm bằng một lớp pha tĩnh có bề dày 1μm.

Pha tĩnh không phân cực (ví dụ silicon), tách được các hợp chất chủ yếu phù hợp với các điểm sôi của chúng là đặc biệt bổ ích.

Vì lò sắc kí khí thường được lập trình cho các nhiệt độ khá cao, có khi đến 400^0C, cần phải làm sao cho pha tĩnh phải bền và không "chảy máu" vào detector hoặc phổ kế. Các cột ở đó pha tĩnh được liên kết hoá học với thành cột sẽ làm giảm thiểu các vấn đề rắc rối.

Phép đo phổ hồng ngoại thường được tiến hành ở áp suất khí quyển khác hẳn với phép đo phổ khối lượng (ở áp suất rất thấp, cỡ $10^{-6} – 10^{-7}$mmHg). Điều này cho phép chuyển trực tiếp các cấu tử tách ra giữa sắc kí khí đồ và phổ kế IR qua một ống nhiệt đơn giản như một bề mặt chung (phân giới). Điều này được chỉ ra sơ đồ trên hình 17.1.

https://tieulun.hopto.org



Hình 17.1. **Hệ phổ kế hồng ngoại – sắc kí khí (Gc – IR) [36]**

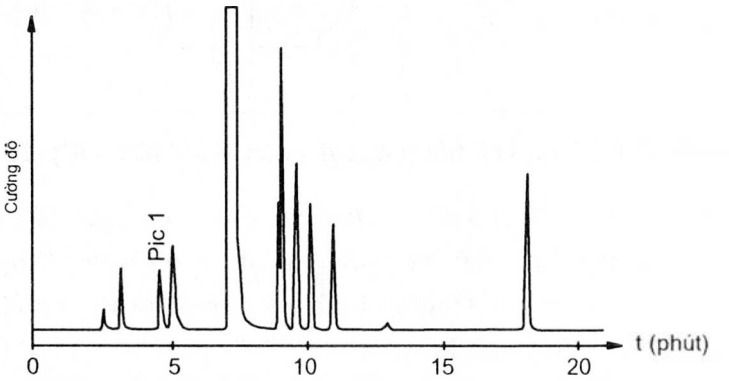
Các detector sắc kí khí như detector ion hoá ngọn lửa (FID) rất nhạy. Ngược lại, phổ kế hồng ngoại có độ nhạy thấp hơn nhiều. Dòng khí vì vậy thường tách ra ở trên lối ra của cột sao cho gần 90% đi đến phổ kế và chỉ có 10% đi đến FID. Phần cơ bản được truyền qua bề mặt chung thường là một ống nhiệt ngắn, thường ở bộ phận trơ của mao quản sắc kí khí vào phổ kế FT/IR. Để nhận được thông tin cực đại thì cần phải làm được hai điều: Hoặc là mẫu cần phải được cô đặc bằng cách đông tụ vào mặt bề mặt lạnh; hoặc bằng sự hấp thụ vào một chất rắn hoạt động, hoặc nếu mẫu vẫn còn là khí thì cần được vào một bình có thể tích nhỏ hoặc một ống dẫn sáng, nó cho bước sóng dài để làm tối thiểu sự hấp thụ của bức xạ IR.

https://tieulun.hopto.org

Cả 2 cách này đều có những ưu điểm riêng. Mẫu đã được đông tụ cho phổ thường nhận được bởi sự lấy mẫu IR theo quy định (lớp mỏng, lớp ép KBr, màng mỏng). Phổ pha hơi sẽ có sự khác nhau rõ hơn vì rằng sự tương tác giữa các phân tử ít hơn, đặc biệt là liên kết hiđro có thể xảy ra. Tuy nhiên, mẫu hơi có sẵn và chuyển động nhanh từ bình và thậm chí có thể được thu lại cho việc nghiên cứu tiếp theo.

8.6. Ứng dụng

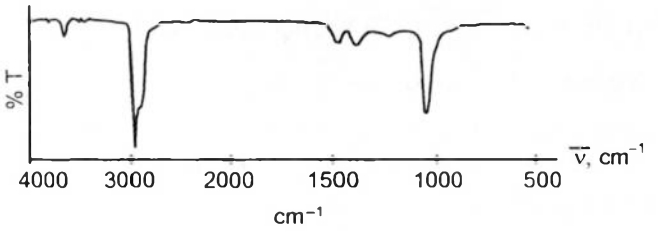
Sắc kí khí đồ (chromotogram) nhận được từ vài microlit của hỗn hợp gồm 12 cấu tử được chỉ ra ở hình 17.2.



Hình 17.2. **Sắc kí khí đồ của một hỗn hợp chưa biết gồm 12 cấu tử [36]**

Cũng như phổ hồng ngoại nhận được bằng phương pháp chuẩn bị mẫu như quy định, các dải hấp thụ IR phù hợp với các tần số dao động đặc trưng của nhóm chức riêng. Phổ pha hơi không cho thấy các hiệu ứng tạo liên kết hiđro mạnh như sự mở rộng của pic kéo dài –OH ở gần $\overline{\nu} = 3600 cm^{-1}$.

https://tieulun.hopto.org



Hình 17.3. **Phổ IR của pic 1**

Pic 1 tương ứng có ít hơn 1% của mẫu chung (hình 17.3), cho ta các vân phổ cỡ tần số nhóm đặc trưng đối với:

(i) vân hiđroxyl tự do ở 3600cm^{-1}, chỉ ra có rượu.

(ii) vân C–H béo ở 2900 – 300cm^{-1}, giả thiết có các hợp chất béo.

(iii) vân C–O ở gần 1050cm^{-1} xác nhận có rượu.

Máy tính cho biết rằng hợp chất này là 2–metyl propanol (isobutanol).

Hỗn hợp của các este có thể được đặc trưng bằng sự cho thấy băng hấp thụ có liên quan đến pic –CO– ở gần 1700cm^{-1} và hỗn hợp của các hợp chất thơm được chọn ghi nhận bởi các pic rộng –CH– ở gần ngay ở 3000cm^{-1}. Bằng cách xây dựng sự phụ thuộc của vân hấp thụ của pic riêng trong phổ hoặc tích phân của vân chung IR trên cả khoảng, thì sắc kí khí IR có thể nhận được, nó chỉ ra mỗi cấu tử có độ nhạy phổ IR bao nhiêu.

Ví dụ, một mẫu cây húng quế làm thuốc được chiết bằng dung môi. Dịch chiết sau đó được tiêm vào phổ kế GC, có cột mao quản dài 50m với lớp phủ metyl silicon được duy trì ở 40^{0}C. Sắc kí khí đồ cho thấy có 7 pic cơ bản và hơn 20 pic phụ. Mỗi một pic chính cho ta một phổ IR rõ, chúng được xác nhận là eucalyptol, estragol, eugenol và linalool cộng với các terpen và cinnamat khác nhau. Nhiều cấu tử chính cũng đã được xác định. Phép đo sắc kí khí – phổ khối lượng (GC – MS) xem ở [36].

https://tieulun.hopto.org

9. Sắc kí lỏng – phổ khối lượng (LC – MS)

9.1. Nguyên tắc của phương pháp

Các cấu tử của hỗn hợp sau khi được tách bằng sắc kí lỏng (Lc) có thể được nhận biết và xác định định lượng bằng phép đo phổ khối lượng (MS).

9.2. Thiết bị

Việc di chuyển của pha lỏng động khi cho các chất phân tích chuyển đến phổ kế khối lượng có gặp những khó khăn và sự sắp xếp bề mặt chung là giới hạn.

9.3. Ứng dụng

Phép phân tích các hỗn hợp dược phẩm và chất thuốc thì sự nhận biết các phương thức giảm chất lượng bằng cách sử dụng đồng vị được đánh dấu và tách, phân tích các peptit có sử dụng các phương pháp ion hoá mềm là đặc trưng của ứng dụng Lc – MS.

Trong phần này có các lĩnh vực kiến thức có liên quan là sắc kí lỏng cao áp (mô hình, phương pháp và ứng dụng) và phép đo phổ khối lượng.

9.4. Các nguyên tắc

Phạm vi rộng lớn của các kiểu sắc kí lỏng rất có giá trị và việc tách có thể đạt được bằng các phương pháp đã mô tả trong mục phân tích sắc kí. Vì rằng những pha động lỏng có khi có chứa các muối vô cơ nên vấn đề khó khăn nhất là làm thế nào để chuyển được cấu tử cần tách của chất phân tích đến phổ kế khối lượng mà không có sự cản trở của dung môi.

Các vật liệu có khối lượng phân tử tương đối cao đã được tách ra bằng sắc kí lỏng và do đó các phương pháp ion hoá tạo ra sự phân mảnh ít hơn trong phổ kế khối lượng còn phải được sử dụng.

https://tieulun.hopto.org

9.5. Thiết bị

Bề mặt chung giữa máy sắc kí lỏng và phổ kế khối lượng là phần quan trọng nhất của thiết bị tổ hợp. Những hệ trước đây có sử dụng bề mặt chung vành đai di động được thay thế bằng thiết bị bình bơm và bề mặt chung; thiết bị này hoạt động ở gần áp suất khí quyển.

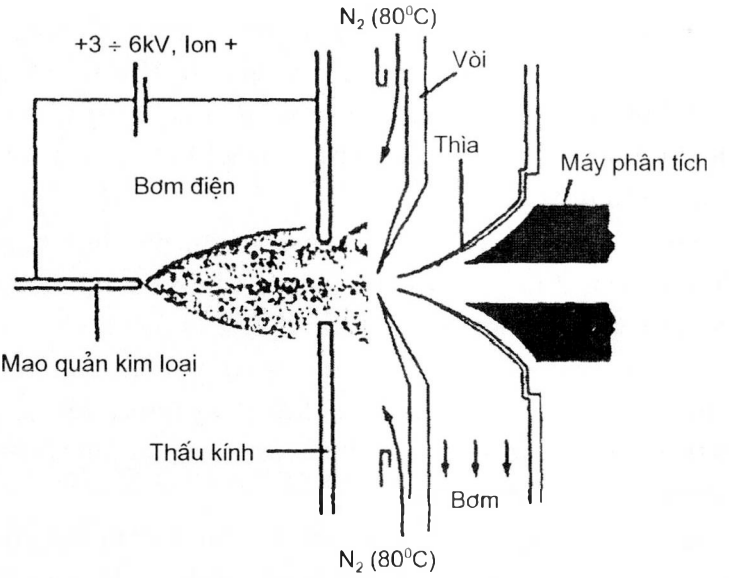
Trong áp suất khí quyển, bề mặt ion hoá hoá học (APCT), khí nitơ được đưa vào pha động dạng phun sương tạo ra aerosol của nitơ và các giọt dung môi, chúng chuyển vào vùng được nung nóng. Sự desolvat xảy ra và sự ion hoá đạt được bằng phản ứng ion – phân tử pha khí ở áp suất khí quyển, các electron và các ion sơ cấp được tạo ra bằng sự phóng điện vành. (corona discharge).

Khi áp suất giảm đến áp suất khí quyển thì tần số va chạm cao và các ion phân tử "giả" $(M + H)^-$ và $(M - H)^+$ được tạo ra với hiệu suất cao bằng sự ion hoá học. Các ion phân tích được tăng tốc vào phổ kế khối lượng và các phân tử dung môi không phóng điện được di chuyển bằng bơm chân không.

Trong bề mặt bơm điện (ES) cũng hoạt động ở áp suất khí quyển thì pha lỏng động được tiến từ ống mao quản kim loại vào trường điện nhận được bằng cách dùng một hiệu thế 3 – 6kV giữa ống và điện cực đối lập. Các giọt tích điện trên bề mặt của chúng và vì chúng co lại bởi sự bay hơi, chúng bị phá vỡ thành những giọt tích điện bé hơn. Các phân tử dung môi không tích điện được bơm ra ngoài và các ion tích điện được chuyển vào phổ kế khối lượng. Sơ đồ được chỉ ra trên hình 17.4.

Các bề mặt chung này có thể liên hệ với một dãy rộng của độ phân cực dung môi mặc dù đối với pha động ion thì bơm điện là thích hợp hơn.

https://tieulun.hopto.org

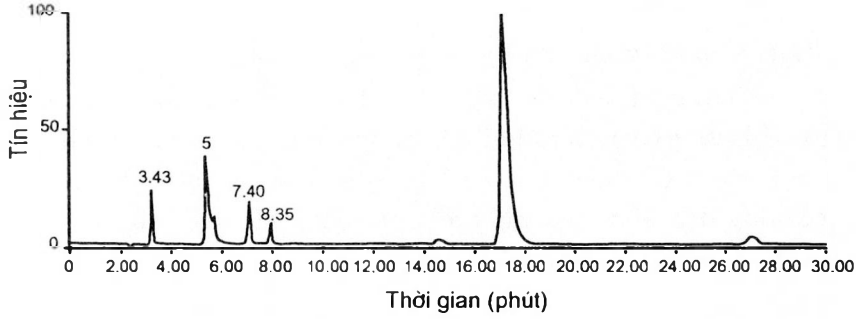


Hình 17.4. **Bề mặt chung bơm điện (ES) [36].**

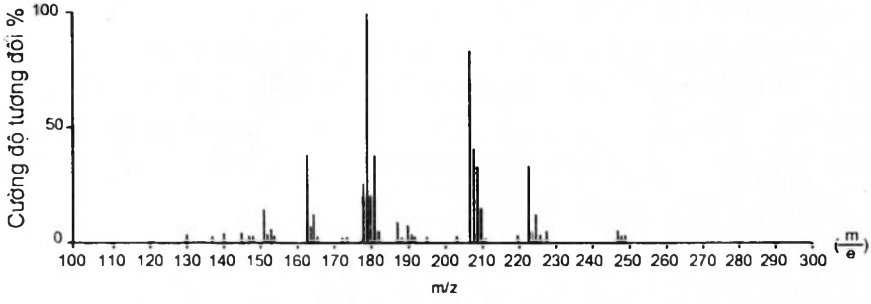
9.6. Ứng dụng

Một ví dụ điển hình của sự nhận biết bằng Lc – MS về độ nhiễm bẩn trong chất thuốc tổng hợp có sử dụng pha động etanoat amoni axetonitril – nước và cột pha ngược được ghép với phổ kế khối lượng qua drupole sử dụng bề mặt bơm điện. Sắc kí đo dòng điện ion chung (TIC) trên hình 17.5a cho thấy rằng hợp chất gốc ở 17,7 phút và các pic không sạch xảy ra trước và sau thời gian này. Hợp chất được rửa ở 8,35 phút cho phổ khối lượng được chỉ ra ở hình 17.5b. Các pic liên quan với $[M + H]^+$ xảy ra $\frac{m}{e}$ = 225 và 227, trong tỉ số 3 : 1, chỉ ra sự có mặt của một nguyên tử clo. Hợp chất này được nhận biết như là chất quinazolin thay thế ba (trisubstituted quinazoline).

https://tieulun.hopto.org



a) Sắc kí đồ TIC của một mẫu thuốc



b) Phổ khối lượng của độ nhiễm bẩn của thuốc

Hình 17.5

10. Phép đo phổ plasma cảm ứng tổ hợp – phổ khối lượng (ICP – MS)

(Xem ở mục 6 chương 16 trang 527)

https://tieulun.hopto.org

11. Các phương pháp tổ hợp giữa chiết và các phương pháp xác định

11.1. Các kĩ thuật chiết

Chiết bằng dung môi (solvent extraction) và chiết pha rắn (solid – phase extraction) là 2 kĩ thuật sử dụng cho việc tách các hỗn hợp các chất hoặc bằng cách chuyển chọn lọc giữa 2 pha lỏng không trộn lẫn hoặc giữa một pha lỏng và một pha rắn.

– Hiệu quả và độ chọn lọc chiết

Hiệu quả chiết được xác định như phần hay phần trăm của chất có thể chiết được trong một hay nhiều lần chiết.

Độ chọn lọc chiết là mức độ mà một chất được tách ra khỏi các chất khác trong hỗn hợp.

– Chiết bằng dung môi

Các phương pháp chiết bằng dung môi dựa trên việc chiết các phần tử không tích điện, không phân cực từ dung dịch nước vào dung môi hữu cơ không trộn lẫn hoặc chiết các phân tử mang điện hay phân cực vào dung dịch nước từ dung môi hữu cơ.

– Các chất hấp phụ pha rắn

Các chất hấp phụ là các vật liệu đặc biệt như silica được biến tướng hoá học, alumina và các chất nhựa hữu cơ có khả năng tương tác và giữ lại các chất từ các dung dịch nước. Những chất được sau đó được giải hấp phụ vào một dung môi thích hợp dưới những điều kiện được kiểm soát.

– Chiết pha rắn

Các dung dịch mẫu được chuyển qua chất hấp phụ ở những điều kiện mà ở đấy hoặc là chất phân tích được giữ lại và các cấu tử nền được rửa đi hoặc ngược lại. Các chất được giữ lại (được hấp phụ) được chuyển đi với một dung môi lựa chọn trước khi hoàn thành phép phân tích.

https://tieulun.hopto.org

– Các kĩ thuật dùng cho phép chiết

Mục đích của kĩ thuật chiết là tách về mặt vật lí các cấu tử hoặc hỗn hợp (các chất tan) dựa vào độ tan tương đối khác nhau của chúng trong hai dung môi không trộn lẫn hoặc ái lực khác nhau đối với một chất hấp phụ rắn. Các chất đạt được sự phân bố cân bằng qua sự tiếp xúc lẫn nhau giữa các pha; các pha này sau đó có khả năng tách ra về mặt vật lí các phân tử riêng trong từng pha, được thu lại để kết thúc phép phân tích. Cân bằng phân bố của các chất tan giữa hai pha được thiết lập bằng cách hoà tan mẫu trong dung môi thích hợp, sau đó lắc dung dịch với một dung môi thứ hai không trộn lẫn hoặc bằng cách chuyển nó qua một lớp hay đĩa chất hấp phụ. Ở nơi sự phân bố cân bằng của hai chất khác nhau thì tại đó sự tách có thể thực hiện được. Các yếu tố có tính nguyên tắc xác định xem một chất tan sẽ được phân bố giữa hai pha như thế nào là độ phân cực của nó và các độ phân cực của mỗi pha. Mức độ ion hoá, liên kết hiđro và những tương tác tĩnh điện khác cũng đóng vai trò nhất định.

Hầu hết các phương pháp chiết bằng dung môi bao gồm cả chiết các chất tan từ dung dịch nước vào một dung môi không phân cực hoặc ít phân cực như hexan, metylbenzen hoặc triclometan, mặc dù khác nhau nhưng đều có thể thực hiện được. Các chất đã được chiết do vậy gồm có các phân tử trung hoà điện, cộng hoá trị có phân cực ít và các chất không bị ion hoá; phân cực, bị ion hoá hay các phần tử ion sẽ còn lại trong pha nước. Khoảng rộng của các chất hấp phụ rắn với các độ phân cực khác nhau đã được sử dụng trong phép chiết pha rắn làm cho loại chiết này trở nên một kĩ thuật rất hiệu quả, nhưng các yếu tố ảnh hưởng đến sự phân bố của các chất tan vẫn cơ bản như cũ, như trong phép chiết bằng dung môi. Hai ví dụ dưới đây minh họa cho quan điểm này.

https://tieulun.hopto.org

Ví dụ 1: Nếu dung dịch nước có chứa iot và NaCl được lắc với hiđrocacbon hoặc một dung môi hiđrocacbon được clo hoá thì iot là chất có phân tử liên kết cộng hoá trị sẽ được chiết nhiều vào pha hữu cơ, còn NaCl là hợp chất hiđrat hoá, ion hoá hoàn toàn sẽ còn lại trong pha nước.

Ví dụ 2: Nếu một dung dịch nước có chứa hỗn hợp các vitamin hoặc các chất thuốc phân cực nhẹ và các đường phân cực cao được cho qua một chất hấp phụ silica được biến tính hiđrocacbon có bề mặt không phân cực, thì các vitamin hoặc các thuốc vẫn còn lại trên bề mặt của chất hấp phụ, trong khi đó các đường phân cực đi qua nó.

Một số vấn đề về chiết như: định luật phân bố Nernst, hệ số, hằng số phân bố, phần trăm chiết, hệ số tách, hệ số làm giàu, v.v... đã được xét ở phần các phương pháp tách, phân chia.

Xét thêm về chiết các kim loại:

Các ion kim loại trong các dung dịch nước tự chúng không được chiết vào các dung môi hữu cơ, nhưng nhiều ion kim loại lại có thể tạo phức với nhiều thuốc thử hữu cơ để tạo ra các phần tử chiết được. Một số phức chất vô cơ có thể được chiết ở dạng các tập hợp ion trung hoà điện bằng cách tổ hợp với các ion thích hợp hoặc các ion mang điện trái dấu.

Có hai hệ chiết kim loại có tính nguyên tắc:

– Các phức chelat kim loại không tích điện (có cấu trúc tạo vòng thoả mãn đòi hỏi về phối trí của ion kim loại với các thuốc thử hữu cơ, ví dụ, 8–oxiquinolin (oxin), axetylaxeton (AcAc).

– Chiết các tập hợp ion bằng các dung môi phân cực.

Sau đây ta xét một số phương pháp tổ hợp giữa chiết và các phương pháp xác định chất.

https://tieulun.hopto.org

11.2. Phương pháp chiết – trắc quang

Chiết các phức chelat (cũng như chiết nói chung), trước hết là phương pháp phân chia. Bằng cách dùng nhiều biện pháp khác nhau để tăng độ chọn lọc chiết, có thể phân chia ngay cả các nguyên tố có tính chất gần nhau.

Tuy nhiên, sự phân chia còn dùng cho mục đích xác định tiếp nguyên tố để xác định hàm lượng của chúng, để nhận biết, làm giàu, làm sạch, tách các đồng vị phóng xạ, v.v...

Chiết – trắc quang dựa trên việc sử dụng phép chiết các phức chelat (hay tập hợp ion), các loại phức này được ứng dụng rộng rãi trong thực hành Hoá học Phân tích.

Các phương pháp chiết – trắc quang có nhiều ưu điểm hơn so với phép trắc quang trong pha nước. Các ưu điểm đó là:

– Tăng độ nhạy phép phân tích (do hợp chất được chuyển từ một thể tích lớn của pha nước vào thể tích nhỏ của pha hữu cơ).

– Trong pha hữu cơ (do hằng số điện môi thấp hơn nước) nên giảm sai số do sự phân li của hợp chất được chiết.

– Tăng độ chọn lọc (do các ion kim loại được chiết ở các điều kiện khác nhau).

– Cho phép xác định đồng thời một số nguyên tố (chọn các điều kiện tối ưu cho từng ion kim loại).

– Tăng độ chính xác phép phân tích (vì đã loại được các yếu tố cản trở).

Chiết – trắc quang, đặc biệt là chiết trắc quang các phức đa ligan, là một hướng vẫn được phát triển mạnh hiện nay do có nhiều triển vọng ứng dụng trong thực hành phân tích.

Các ví dụ cụ thể xin xem ở [9; 15; 30; 36].

https://tieulun.hopto.org

11.3. Phương pháp chiết – huỳnh quang

Nhiều phức chất của các ion kim loại nhóm II, III với các thuốc thử có khả năng phát huỳnh quang vùng tử ngoại.

Phương pháp chiết – huỳnh quang mặc dù ít phổ biến hơn phương pháp chiết – trắc quang, tuy nhiên nó có hai ưu điểm nổi bật:

– Độ nhạy cao hơn chiết – trắc quang 10 – 100 lần.

– Độ chọn lọc cao (Lí do là: Trong số nhiều hợp chất hấp thụ ánh sáng chỉ có một số ít có khả năng phát huỳnh quang).

Chiết – huỳnh quang thường dùng cho các nguyên tố như Al, Ga, In, nguyên tử đất hiếm, Eu, Tb, Sc, Be, Zn, v.v...

Trong phương pháp này, dung môi đóng vai trò khá quan trọng: nó không được phát huỳnh quang.

Ở phương pháp này, ta có thể lần lượt xác định một số nguyên tố trong cùng một mẫu dựa vào việc đo bức xạ huỳnh quang ở các bước sóng khác nhau (giữ pH_{TU} và dung môi cố định). Ví dụ: Chiết các phức oxinat của Al (III), Ga (III) bằng clorofom ở pH = 5,70, sau đó đo cường độ huỳnh quang của các phức ở λ_{KT} = 365nm (Al) và λ_{KT} = 436nm (Ga). Có thể đo cường độ phát huỳnh quang ở các pH khác nhau, ví dụ, chiết các oxinat của Ga (III), In (III), Be (II) bằng clorofom: pH = 3,90 (Ga), pH = 5,5 (In) và pH = 8,1 (Be).

11.4. Phép đo phổ chiết – hấp thụ nguyên tử dùng ngọn lửa

Sau khi chiết, dịch chiết các hợp chất chiết được phun sương trực tiếp vào ngọn lửa. Do dung môi là nhiên liệu nên việc nguyên tử hoá xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn và hiệu quả cao hơn so với việc nguyên tử hoá của các dung dịch nước.

https://tieulun.hopto.org

Phép phân tích thực hiện được nhanh hơn, đơn giản hơn, tránh được những ảnh hưởng xảy ra trong pha nước. Lượng thuốc thử, lượng vết có màu không gây ảnh hưởng.

Độ nhạy thường tăng từ 6 → 100 lần so với hấp thụ nguyên tử của pha nước.

Dung môi có ý nghĩa quan trọng. Metylisobutylxeton là dung môi tốt dùng cho phép chiết – hấp thụ nguyên tử.

11.5. Chiết – chuẩn độ

Ở đây có sự kết hợp giữa phép chiết các phức chelat và phép chuẩn độ thể tích.

Phương pháp chiết – chuẩn độ đạt hiệu quả cao về độ nhạy, độ chọn lọc, độ chính xác, có nhiều cách thực hiện. Thường dùng các đồng vị phóng xạ, đo hoạt độ phóng xạ của phức trong pha nước và pha hữu cơ có thể theo dõi được mức độ chiết, thực hiện được phép chuẩn độ với nồng độ rất nhỏ, các dung dịch có màu, đục không gây ảnh hưởng cản trở.

Phép chiết – chuẩn độ có độ chính xác cao.

11.6. Chiết – cực phổ

Chiết các hợp chất chelat được sử dụng rộng rãi trong các phép đo chiết – cực phổ. Phép chiết được dùng cho các mục đích sau:

– Tách sơ bộ các nguyên tố cản trở.

– Phân huỷ dịch chiết tiếp theo.

– Xác định trực tiếp các nguyên tố trong dịch chiết (hoặc pha nước).

Sau khi chiết, ta thường tiến hành cực phổ dịch chiết. Phương pháp chiết – cực phổ có những ưu điểm cơ bản sau:

https://tieulun.hopto.org

– Phương pháp đơn giản.

– Phương pháp thực hiện nhanh.

– Tăng độ nhạy, độ chọn lọc, độ chính xác.

Do pha hữu cơ thường có điện trở cao, để tiến hành cực phổ trực tiếp pha hữu cơ, người ta thường thêm dung môi như axeton, chất điện giải như LiCl...

Ví dụ: Để xác định molipđen (Mo) trong thép, người ta dùng phản ứng tạo phức của Mo (VI) với axetylaxeton; sau khi chiết người ta pha loãng dịch chiết bằng H_2SO_4 10M + axetylaxeton 1M và tiến hành cực phổ dịch chiết ở $E_{1/2}$ = –0,188V và ở $E_{1/2}$ = –0,51V.

Các vết Pb trong NaCl được xác định chiết – cực phổ dựa trên phản ứng tạo phức của Pb^{2+} với đietylđithiocacbaminat Na, chiết phức bằng clorofom. Sau đó thêm HCl 4M, nước, metyl – xenloxol) vào dịch chiết, tiến hành cực phổ dịch chiết.

Tương tự người ta xác định Bi, Cu (I), Tl.

11.7. Tổ hợp chiết với các phương pháp phân chia khác

Việc tổ hợp chiết với các phương pháp phân chia khác cho phép xác định và phân chia các nguyên tố đạt hiệu quả cao hơn. Có thể kết hợp chiết với sắc kí hấp phụ trên Al_2O_3, sắc kí phân bố trên các chất mang khác nhau (như sắc kí giấy, sắc kí bản mỏng, sắc kí cột, sắc kí phân bố).

Người ta tiến hành phân tích sắc kí trực tiếp dịch chiết. Phương pháp cho độ nhạy rất cao. Ví dụ, phân chia sắc kí khí các phức triloaxetylaxetonat Al, Ga, In, hiệu quả phân chia rất tốt.

https://tieulun.hopto.org

11.8. Chiết – sơ đồ phân tích định tính

Phương pháp xác định các cation và anion bằng phương pháp H_2S có nhiều nhược điểm như độc hại, thời gian tiến hành kéo dài.

Phương pháp sử dụng cho phân tích định tính cho phép thực hiện nhanh hơn, đơn giản hơn để nhận biết các cation và anion.

Trong sơ đồ phân tích định tính theo R.A Chalmers và D.M Dick [30] thì các cation được phân thành 7 nhóm. Dùng 4 thuốc thử sau: axetylaxeton, đietyldithiocacbaminat, 8–axetylaxeton đithizon. Để chiết các phức chelat, dùng các dung môi sau: clorofom, tetraclorua cacbon, clorofom + axeton (5 : 2).

11.9. Cô đặc, chiết nhóm các nguyên tố

Khi xác định lượng vết nhỏ, siêu nhỏ các nguyên tố thì có sự phức tạp do nguyên tố vi lượng được xác định trong nền của các nguyên tố có hàm lượng lớn của mẫu.

Chiết các hợp chất chelat như một phương pháp cô đặc, loại các nguyên tố nền cản trở, có ý nghĩa đặc biệt trong phân tích vết. Nhiệm vụ xác định hàm lượng vết các nguyên tố thường gặp khi phân tích các loại nước thiên nhiên, đất, quặng mỏ, vật liệu sinh học, v.v... Thường dùng đithizon để cô đặc các nguyên tố.

11.10. Chiết làm sạch các chất

Chiết các hợp chất phức chelat được sử dụng rộng rãi để làm sạch các dung dịch nước khỏi các vết nguyên tố khác.

Có 2 cách ứng dụng của phương pháp chiết làm sạch:

– Làm sạch các dung dịch nước khỏi các nguyên tố cần xác định.

– Để làm sạch khỏi một số lớn các nguyên tố vết trong điều chế hay kĩ thuật.

https://tieulun.hopto.org

11.11. Chiết các phức chelat – hoá phóng xạ

Chiết có liên quan mật thiết với Hoá học phóng xạ bởi vì chiết giải quyết được nhiều nhiệm vụ của Hoá học phóng xạ.

Dùng các đồng vị phóng xạ làm nhẹ nhàng hơn cho phương pháp chiết, mở ra các khả năng mới, cho phép kiểm tra các đặc tính khác nhau của quy luật chiết như xác định hệ số phân bố, thành phần của phức. Phương pháp nhạy cho hệ số phân bố $D = 10^2 \div 10^4$ hay ngược lại $D = 10^{-4} \div 10^{-2}$.

Phương pháp đồng vị phóng xạ cho phép xác định hệ số phân bố D khác nhau, 10 triệu lần (6 bậc) $D = -2 \div -4$.

Người ta hay dùng các bức xạ γ, β, α.

Ví dụ bức xạ γ (^{46}Sc, ^{95}Zr, ^{181}Ta, ^{60}Co...).

Ngoài ion kim loại đánh dấu, còn dùng các thuốc thử đánh dấu (ví dụ ^{35}S, ^{32}P, ^{14}Cl, ^{131}In, ...).

https://tieulun.hopto.org

Chương 18

KẾT HỢP CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ ĐỂ NHẬN BIẾT VÀ XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC PHÂN TỬ

1. Nhận biết và xác định cấu trúc phân tử từ việc kết hợp các phương pháp phổ

Đặc điểm chung của việc giải phổ:

Giải phổ khi tổ hợp các phương pháp phổ để nhận biết và xác định cấu trúc phân tử, trước hết là việc tìm mối quan hệ giữa số liệu thực nghiệm nhận được từ các loại phổ và cấu trúc nội tại của phân tử. Đây là một công việc khá phức tạp. Để có được việc giải phổ có hiệu quả từ việc giải phổ phản ánh được bản chất của phân tử chất nghiên cứu, ta cần lưu ý một số nguyên tắc chung của việc giải phổ.

2. Một số nguyên tắc của phương pháp giải phổ [14, 27, 25, 6, 36]

Trong mỗi phương pháp phổ, ta đã xét việc nhận dạng các nhóm chức, nhận dạng một vài loại hợp chất có cấu tạo đơn giản. Tuy nhiên, đối với các phân tử có cấu trúc phức tạp thì việc chỉ dùng các phương pháp phổ riêng lẻ khó có khả năng giải thích một cách hợp lí loại chất nghiên cứu, nhất là hợp chất mới nhận được lần đầu.

https://tieulun.hopto.org

Để nhận được nhiều thông tin tương đối đầy đủ về một hợp chất nghiên cứu thì việc giải phổ phải được tiến hành theo một quy trình hợp lí. Ở đây kinh nghiệm và sự nhạy bén, tay nghề của người thực hiện phân tích cũng đóng vai trò không nhỏ; kết hợp quy trình giải phổ hợp lí và kinh nghiệm của người phân tích mới có thể đưa đến các kết luận phù hợp về cấu tạo phân tử chất nghiên cứu từ các số hiệu thực nghiệm nhận được từ các loại phổ.

Ví dụ, để xem xét cấu trúc phân tử của một hợp chất (đặc biệt là hợp chất hữu cơ), người ta thường sử dụng số liệu nhận được từ 4 loại phổ phổ biến như phổ hấp thụ electron vùng UV–VIS, phổ hồng ngoại (IR), phổ khối lượng (MS), phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR):

– Số liệu thực nghiệm của phổ hấp thụ electron vùng UV–VIS tuy ít đặc trưng nhưng lại có ý nghĩa để khẳng định hiệu ứng liên hợp, để phát hiện các hợp chất họ đien, polien đặc thù, phát hiện các nối đôi liên hợp của các vòng thơm.

– Số liệu của phổ hồng ngoại cho phép xác định một cách tin cậy một số nhóm chức (như các nhóm –OH, >C=O, –CH=CH–, –C≡CH, v.v...).

– Phổ khối lượng cho biết khối lượng phân tử chất nghiên cứu, các loại ion (mảnh vỡ) tạo ra từ quá trình phân mảnh chất nghiên cứu, tỉ lệ các đồng vị, v.v...

– Phổ cộng hưởng từ hạt nhân cho phép phán đoán đặc trưng của các nhóm có chứa hiđro (phổ ^{1}H–NMR) và cho các thông tin hết sức bổ ích về tính chất, vị trí của các nhóm chức của proton hay cacbon ^{13}C.

Từ việc phân tích, quan sát, tổ hợp, nhận dạng các nhóm chức dựa trên các số liệu nhận được từ các phương pháp phổ có thể đi đến các kết luận hợp lí, tin cậy về cấu trúc của phần tử hợp chất nghiên cứu.

https://tieulun.hopto.org

Hiện nay để làm nhẹ nhàng và dễ dàng hơn cho việc giải phổ, đã có nhiều ngân hàng dữ liệu về phổ hồng ngoại, khối phổ, phổ UV–VIS, phổ NMR của nhiều chất chuẩn. Việc sử dụng các ngân hàng này cùng quy trình giải phổ hợp lí nói trên cho hiệu quả cao trong xem xét cấu trúc phân tử.

Như vậy, việc kết hợp các phương pháp phổ cho ta khá đầy đủ thông tin để khẳng định cấu tạo của hợp chất, tuy nhiên người ta vẫn cần đến các dữ liệu khác như một số hằng số vật lí, phân tích nguyên tố, ngoài ra, đối với các phân tử có cấu tạo phức tạp thì các thông tin của phổ Rơnghen cũng có ý nghĩa quan trọng.

Để nghiên cứu và nhận biết một mẫu phân tích chưa biết có sử dụng các kĩ thuật phổ, nhà Hoá học phân tích trước hết cần phải nhận được phổ có chất lượng tốt và sau đó, từ các phổ này phải chọn ra thông báo cho từng kĩ thuật (phương pháp) có giá trị nhất. Cũng cần có thêm những thông tin từ các quan sát thực nghiệm. Ví dụ, nếu mẫu là một chất lỏng bay hơi và thông báo về phổ lại giả thiết rằng đây là một chất rắn không bay hơi thì rõ ràng có vấn đề mâu thuẫn.

Trong bảng 18.1 có tổng kết thông báo có giá trị nhất nhận được từ các kĩ thuật phổ phổ biến.

Bảng 18.1. Thông báo từ các kĩ thuật phổ phổ biến [36]

Thông báo	Kĩ thuật			
	IR	MS	NMR	UV
Công thức phân tử	–	h	–	–
Các nhóm chức	h	m	m	m
Liên kết	m	m	h	m
Hình học / hoá tập thể	m	–	h	–

h – giá trị cao (high value); m – vừa phải (moderate value)

https://tieulun.hopto.org

Việc sử dụng các dữ liệu cơ sở thư viện máy tính có thể giúp ích cho việc thảo luận, làm cho phù hợp với các chất được ghi phổ. Nếu có những khó khăn xuất hiện trong sự phân biệt giữa hai khả năng của sự nhận biết mẫu thì sau đó cần phải so sánh dữ liệu hoặc dùng thêm các dữ liệu máy tính bổ sung để chính xác hoá sự phù hợp đã tìm ra.

Một số cơ sở dữ liệu cho thông báo bổ ích khi làm việc với các mẫu là các hợp chất mới hay phổ của nó còn chưa có trong cơ sở dữ liệu. Ví dụ, sự hiện diện của một pic có cường độ cao của phổ hồng ngoại ở gần 1700cm^{-1} có thể giả thiết với xác suất cao là mẫu có thể chứa nhóm cacbonyl.

Các điều kiện ở đấy mỗi một phổ đã nhận được cũng cần được xem xét. Ví dụ, nếu các phổ UV, IR và NMR chụp ở dạng dung dịch thì cần dung môi nào? Các tham số của máy cũng cần phải xem xét. Trong phổ khối lượng thì ống ion hoá được sử dụng cũng ảnh hưởng lên phổ nhận được.

Có khi nguồn gốc của mẫu phân tích cũng có thể giúp ích nhiều cho việc giải thích làm sáng tỏ về sự nhận biết vật liệu.

Cũng cần có thói quen theo dõi cùng một sơ đồ chung và gạch dưới những thông báo thu được từ việc nghiên cứu mỗi loại phổ.

(1) *Công thức thực nghiệm:* Có khi, mẫu được phân tích để tìm phần trăm của C, H, N, S và các nguyên tố khác và từ đó suy ra phần trăm của oxi. Đây là một bước đầu tiên bổ ích. Nếu thông tin này không có sẵn thì có thể tìm thấy thông tin này từ phổ khối lượng nếu khối lượng phân tử đo được tương đối chính xác đo được.

Ví dụ, một chất rắn chứa 75,5% C, 7,5% H và 8,1% N về trọng lượng. Xác định công thức thực nghiệm của mẫu.

https://tieulun.hopto.org

Chia các phần trăm khối lượng cho các khối lượng nguyên tử tương ứng, chú ý rằng (100% – 75,5% – 7,5% – 8,1%) = 8,9% oxi.

$$C = 75,5/12 = 6,292$$

$$H = 7,5/1 = 7,5$$

$$N = 8,1/14 = 0,578$$

$$O = 8,9/16 = 0,556$$

Điều đó phù hợp (gần đúng) với công thức $C_{11}H_{13}NO$ với khối lượng phân tử 175, nó có thể cho ion phân tử trong phổ khối lượng.

(2) *Số nối đôi tương đương*

Sự có mặt liên kết không no trong cấu trúc cũng được xét đến. Vì rằng hiđrocacbon no có công thức C_nH_{2n+2} và vì rằng oxi liên kết đơn có thể tương đương $-CH_2-$ và nitơ liên kết đơn như $-CH<$, số liên kết đôi, hoặc vòng, được gọi là liên kết đôi tương đương (Double bond equivalents = DBE) cho hợp chất được tính bằng công thức:

$$DBE = \frac{(2n_4 + 2 + n_3 - n_1)}{2}$$

Với n_4 là số các nguyên tử của nguyên tố có hoá trị bốn (có nghĩa là C), n_3 là số các nguyên tử của nguyên tố có hoá trị ba (có nghĩa là N), n_1 là số các nguyên tử của nguyên tố có hoá trị một (là H hay halogen).

Vì vậy, đối với benzen, C_6H_6 thì DBE = (14 – 6)/2 = 4, tức có 3 nối đôi và một vòng.

Đối với ví dụ (1) ở trên, $C_{11}H_{13}NO$, thì DBE = (24 + 1 – 13)/2 = 6, nó có thể tương ứng với một vòng benzen (4), cộng với $-C=C-$

https://tieulun.hopto.org

cộng với một >C=O. Lưu ý rằng các phổ khác cũng phải được sử dụng để phân biệt giữa vòng và liên kết đôi hoặc giữa –C=C– và >C=O.

(3) Phổ IR cho sự minh chứng về sự hiện diện hay vắng mặt của các nhóm chức như đã mô tả trước đây. Ví dụ trong (2) ở trên có thể được giải quyết nếu phổ IR chỉ ra không có nhóm cacbonyl. Sự có mặt của các nhóm béo hoặc các cấu trúc không no hay thơm có thể suy luận từ vị trí của các vân trải rộng gần $3000cm^{-1}$ và xác nhận sự hiện diện của các vân khác. Việc ứng dụng bổ ích của phép đo phổ Raman là sự nhận biết nhóm có sự hấp thụ rất yếu trong vùng phổ hồng ngoại như các ankin thay thế.

(4) Phổ UV cho một số thông báo cấu trúc, thậm chí cả khi có sự hấp thụ rất ít hoặc không hấp thụ, nó giả thiết không có sự hiện diện của các cấu trúc thơm hay liên hợp hoặc xeton. Nếu có liên kết đôi hoặc các vòng không no có mặt, thì phổ UV cũng cho được các thông báo bổ sung.

(5) Nhiều thông báo bổ ích có thể nhận được từ phổ MS như đã được xét ở phần trước. Những tóm tắt cơ bản có thể lưu ý như sau:

– Tỉ số $\frac{m}{e}$ của ion phân tử. Nó phù hợp với công thức phân tử, nó có thể có nhiều công thức của công thức thực nghiệm nhận được trong (1). Giá trị lẻ đối với $\frac{m}{e}$ của ion phân tử đòi hỏi có số lẻ của các nguyên tử nitơ có mặt, như ví dụ (1) ở trên.

Các pic đồng vị đáng chú ý chỉ ra sự hiện diện của Cl, Br hoặc S.

https://tieulun.hopto.org

– Giá trị chính xác đối với ion phân tử. Ví dụ, NMR (khối lượng phân tử) nhỏ của ví dụ (1) là 175,0998, do vậy bao gồm một số công thức không có thực, một số công thức khác là:

$C_8H_5N_3O_2$ 175,0382

$C_7H_{13}NO_4$ 175,0845

$C_{11}H_{13}NO$ 175,0998

$C_{10}H_{13}N_3$ 175,1111

– Các mảnh vỡ có mặt và mất đi.

(6) Cả 2 phương pháp ^1H–NMR và ^{13}C–NMR cho ta thông báo cần thiết về dạng của các proton và cacbon có mặt, sự bao quanh của chúng và sự liên kết của chúng với các nguyên tử bên cạnh. Điều này được đề cập khá kĩ trong phương pháp đo phổ NMR.

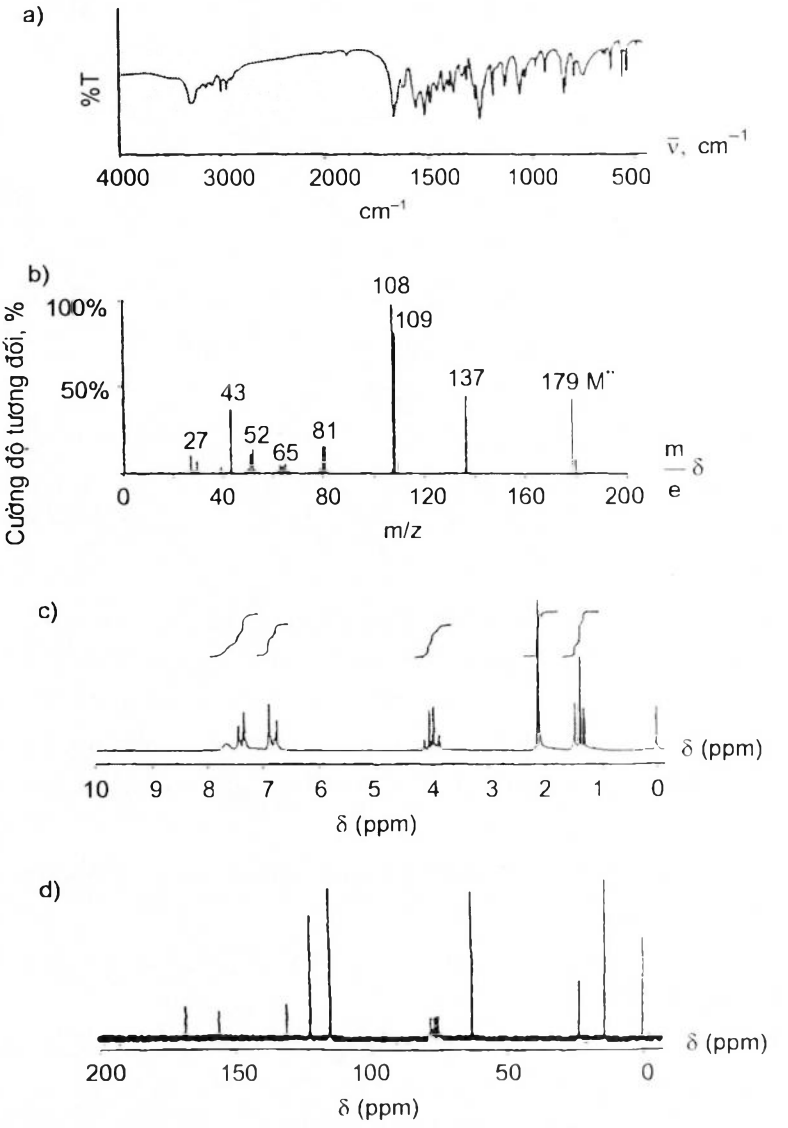
(7) Trước khi làm báo cáo cuối cùng luôn luôn phải có chủ định trở lại các giai đoạn ở trên để kiểm tra xem là dữ liệu có phù hợp không. Ví dụ, nếu không có sự minh chứng về các cấu trúc thơm trong phổ IR thì hãy xem sự đưa ra này có phù hợp với phổ NMR hay không. Nếu chất đồng phân cần được nhận biết, hãy xem các vị trí của các pic trong phổ IR và NMR có phù hợp không. Sự phân mảnh trong phổ MS có nhận được sự xác nhận hay không.

3. Ứng dụng

Xét một số ví dụ sau:

Ví dụ 1: Các phổ được chỉ ra trên hình 18.1 (a, b, c, d) nhận được đối với hợp chất có thành phần C (67,0%), H (7,3%), N (7,8%), nóng chảy ở 135^{0}C.

https://tieulun.hopto.org



Hình 18.1. **Ví dụ 1.**

https://tieulun.hopto.org

– Công thức thực nghiệm $C_{10}H_{13}O_2$, khối lượng phân tử M = 179.

– DBE = 5.

– 1a) IR (KBr, đĩa)

3300cm^{-1}	H–N – liên kết
3000$^+$	H–C – liên kết thơm
3000	H–C – béo
1670	C=O liên kết (amit hay các vòng xích thơm?)
1650, 1510 v.v...	dao động vòng thơm

– UV (dung dịch metanol), các pic cơ bản ở 243 và 280nm cũng được giả thiết là hợp chất thơm.

– 1b) MS (EI)

$\frac{m}{e}$	
179	$M^{+\cdot}$ phải là số lẻ của các nguyên tử nitơ.
137	M – 42; mất các hợp chất CH_2CO; CH_3CO?
43	CH_3CO^+
27 và 29	$C_2H_3^+$ và $C_2H_5^+$
108/109	$(HO–C_6H_4–NH_2)^+$ và mất 1H.

– 1c) ^{1}H–NMR (80MHz, dung dịch CCl_4)

δ/ppm	Tích phân tương đối	Độ bội vạch	Quy nạp
1,3	3	–3	$CH_3–CH_2–$
2,1	3	1	$CH_3–CO–$
4,0	2	4	$–CH_2–CH_3$
6,8; 7,3	4	–2 dupblet	1,4– ArH–
7,6	1	1, rộng	Ar–NH–NO

https://tieulun.hopto.org

^{13}C – NMR (20, 15MHz, $CDCl_3$, dung dịch)

δ/ppm	Đội bội vạch	Quy nạp
14,8	4	CH_3–CH_2–
24,2	4	CH_3–CO–
63,7	3	O–CH_2–CH_3
114,7	2	ArCH–
122,0	2	ArCH
131,0	1	ArC–CO
155,8	1	ArC–N–
168,5	1	Ar–CO–

– Cặp dupblet trong PMR giả thiết có hợp chất thơm 1,4– thay thế hai. Sự minh chứng cho nhóm etyl và nhóm amit giả thiết cho cấu trúc C_2H_5O–C_6H_4–$NHCOCH_3$, 4–etoxy axetanilit (phenaxetin).

Ví dụ 2:

Phổ được chỉ ra ở hình 18.2 (a, b, c, d) đối với một chất lỏng, sôi ở nhiệt độ 141°C và tan trong nước. Thành phần nguyên tố là C (48,6%), H (8,1%).

– Công thức thực nghiệm $C_3H_6O_2$, khối lượng phân tử thực nghiệm RNM bằng 74.

– DBE = 1.

– IR (màng lỏng). Nét đặc biệt đáng chú ý của phổ là một vân rộng ở gần 3000cm^{-1} và băng cacbonyl có cường độ mạnh ở 1715cm^{-1}.

https://tieulun.hopto.org

3000cm^{-1}	H–O– , liên kết hiđro của axit
2900	H–O– , liên kết béo
1715	C=O, liên kết của axit
1450	CH_2 và CH_3– chỗ uốn cong
1380	CH_3– chỗ uốn cong
1270	...C–O– , liên kết...

Điều này cho phép giả thiết rõ ràng có axit cacboxylic.

– UV: Không có sự hấp thụ trên 220nm, do vậy đây là hợp chất béo.

– 2b) MS (EI)

$\frac{m}{e}$	
74	M^{++}
57	M – 17 có thể M – OH
45	–COOH
27,29	C_2H_5 có mặt

Các ion mảnh giả thiết có axit cacboxilic béo.

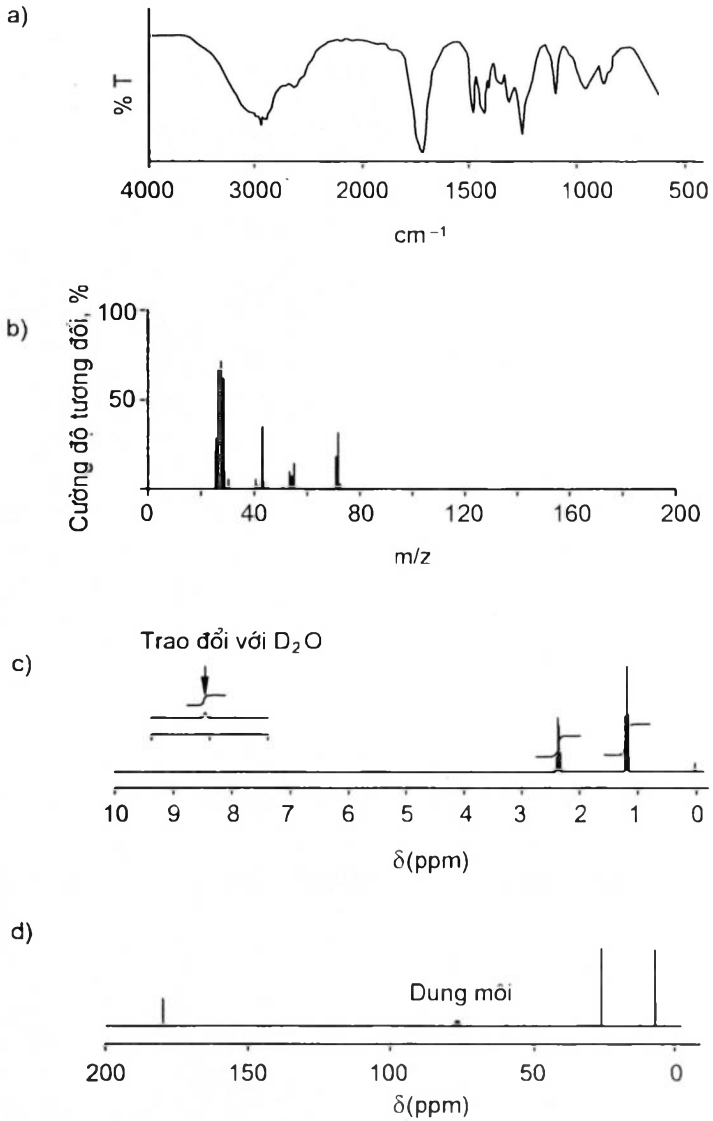
– 2c) ^{1}H–NMR (200MHz, $CDCl_3$, dung dịch)

δ/ppm	Tích phân tương đối	Độ bội của vạch	Quy nạp
1,2	3	3	CH_3 –CH_2 –
2,4	2	4	–CO –CH_2 –CH_3
11,1	1	1, rộng	HOOC –

Sự kiện: proton ở δ = 11,1ppm trao đổi D_2O chứng tỏ có axit.

– 2d)^{13}C – NMR (50,0MHz, $CDCl_3$, dung dịch)

https://tieulun.hopto.org



***Hình 18.2.* Ví dụ 2**

https://tieulun.hopto.org

δ/ppm	Độ bội của vạch	Quy nạp
9,5	4	CH_3 –CH_2–
28,2	3	–CO –CH_2 –C
180,0	1	–CO–

– Hợp chất là axit propanoic CH_3–CH_2–COOH. Điều này phù hợp với tất cả dữ liệu về phổ và phù hợp với điểm sôi của hợp chất này.

Ví dụ 3:

Phổ được chỉ ra trên hình 18.3 (a, b, c, d) là một hợp chất có điểm sôi ở 205^{0}C và không tan trong nước. Thành phần nguyên tố C (52,2%), H (3,7%), Cl (44,1%).

– Công thức thực nghiệm: $C_7H_2Cl_2$, RNM = 161.

– DBE = 4.

– 3a) IR (màng lỏng)

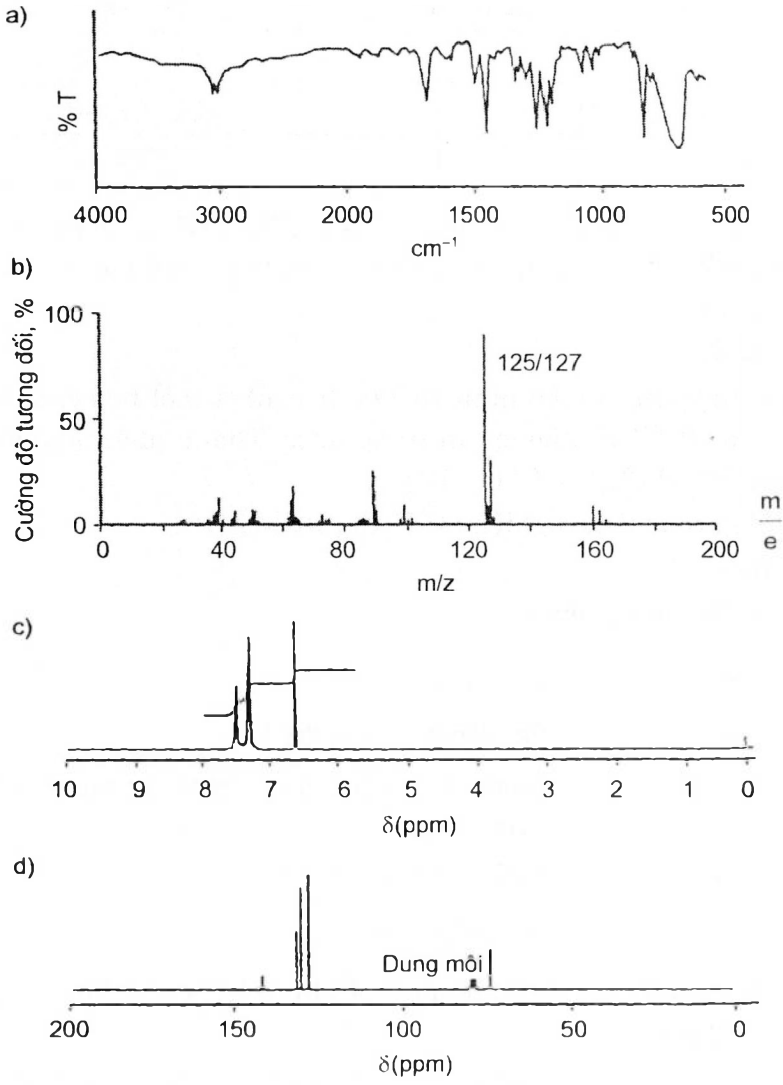
3000 – 3050cm^{-1}	H – C thơm
2000 – 1600	Các vân thơm thay thế 1
1700	Không có cacboxyl, vì rằng không có oxi: có thể có nhân thơm
1500, 1450	Dao động của vòng thơm
696	Liên kết C – Cl

– UV, hấp thụ yếu ở 270nm có thể chỉ ra hợp chất thơm.

– 3b) MS(EI)

Ion phân tử có liên quan đến nhiều loại mảnh ở m/e = 160; 162 và 164 và các ion mảnh dupblet ở 125 và 127 có thể giả thiết rõ rằng có 2 nguyên tử clo, thậm chí không có thông báo phân tích.

https://tieulun.hopto.org



Hình 18.3. **Ví dụ 3**

https://tieulun.hopto.org

m/e		Cường độ tương đối %
164	M^{++} $C_7H_6{}^{35}Cl_2$	9
162	M^{++} $C_7H_6{}^{35}Cl\,{}^{37}Cl$	6
160	M^{++} $C_7H_6{}^{35}Cl_2$	1
127	M – Cl $C_7H_6{}^{37}Cl$	33
125	M – Cl $C_7H_6{}^{35}Cl$	100

3c) ^1H – NMR (200MHz, $CDCl_3$, dung dịch)

δ/ppm	Tích phân tương đối	Độ bội của vạch	Quy nạp
6,7	1	1	H – C(Cl) – Ar
7.3	3	m	m, p – ArH
7,5	2	m	O – ArH

m = multiplet (đa vạch).

Điều này được giả thiết liên quan đến hợp chất thơm thay thế 1.

3d) ^{13}C – NMR (50,0MHz, $CDCl_3$, dung dịch)

Sự hiện diện cộng hưởng của 5 cacbon khi có 7 nguyên tử cacbon có mặt chỉ ra rằng, ít nhất có hai đôi là tương đương, chúng phù hợp với chất thơm thay thế 1.

δ/ppm	Độ bội của vạch	Quy nạp
73,0	2	H – C(Cl) – Ar
128,0	2	ArC – H
130,5	2	ArC – H
132,0	2	ArC – H
142,0	1	ArC – CH(Cl)

https://tieulun.hopto.org

– Những điều suy luận trên cho thấy rằng đây là hợp chất thơm, nó là một loại hợp chất phù hợp với DBE bằng 4. Sự thay thế 1 được xác nhận bằng phổ IR và bằng cả hai loại phổ NMR (^{1}H–NMR, ^{13}C–NMR). Điều này cho thấy rằng hai nguyên tử clo không thể được thay thế ở vòng. Vì rằng nguyên tử cacbon ở ngoài vòng chỉ có một nguyên tử hiđro duy nhất, cả hai nguyên tử clo cũng cần tấn công vào nguyên tử cacbon này. Vì vậy, hợp chất là điclo metyl benzen, $Cl_2CH–C_6H_5$ (benzylden clorua).

Trong khi cả 3 ví dụ này là những ví dụ tương đối đơn giản minh họa ưu thế của phương thức đa chức năng trong phép phân tích phổ phân tử. Tuy nhiên, sự thận trọng cần luôn luôn được chú ý do hai nguyên nhân quan trọng:

– Các hệ thơm khác ngoài benzen được sử dụng rộng rãi. Nhiều sản phẩm thiên nhiên chứa các vòng thơm dị vòng có chứa nitơ, oxi hoặc sunfua và những hợp chất này cũng tham gia vào trong các khả năng có thể có trong việc giải thích phổ.

– Trong khi phép đo phổ là công cụ hữu hiệu trong sự nhận biết các hợp chất tinh khiết thì nó thường kém hữu hiệu hơn khi mẫu là hỗn hợp. Những mục tiếp theo trong phần này sẽ thảo luận vấn đề làm thế nào các hỗn hợp có thể được tách ra trước khi phân tích phổ [36], (các phương pháp tổ hợp – xác định như Gc – IR; Gc – MS; Lc – IR; Lc – MS, ở phần trước).

Ví dụ 4: Một hợp chất chứa halogen; M = 156, phổ IR cho các pic $CH\nu_{C-H}(3000-3876cm^{-1})$; $\delta_{C-H}(14445,\ 1380)\ cm^{-1}$; $\nu_{C-Halogen}(1200cm^{-1})$; $\nu_{C-I}(1210cm^{-1})$, phổ ^{1}H–NMR có 4 đỉnh ($\delta = 3,2ppm$), tỉ lệ 1 : 3 : 3 : 1; và 3 đỉnh ($\delta = 1,8ppm$), tỉ lệ 1 : 2 : 1. Phổ khối lượng cho vạch $\frac{m}{e}$ = 156; 127; 29.

Hãy cho biết cấu tạo của hợp chất này.

https://tieulun.hopto.org

Giải: Dựa vào việc phân tích các dữ liệu của 3 loại phổ:

– Phổ IR: Không có mặt nhóm chức (4000 – 1600cm^{-1}), chỉ có hấp thụ của CH: ν_{C-H}(3000 – 2860cm^{-1}) và δ_{C-H}(1445, 1380 cm^{-1}). Đỉnh 1210cm^{-1} có cường độ cao có thể là của ete thơm hoặc không no, nhưng các loại phổ khác xác nhận sự có mặt của nhóm này, do đó chỉ có thể là của liên kết cacbon – halogen.

– Phổ ^{1}H–NMR: Hệ có 4 đỉnh $(\delta = 3,2ppm)$ và 3 đỉnh $(\delta = 1,8ppm)$ với tỉ lệ đường cong tích phân 2 : 3 (tỉ lệ cường độ tương ứng 1 : 3 : 3 : 1 và 1 : 2 : 1) xác nhận sự có mặt của nhóm CH_3–CH_2– trong phân tử (j = 6Hz).

Nhóm CH_3 có 3 đỉnh (1 : 2 : 1), chứa 3H.

Nhóm CH_2 có 4 đỉnh (1 : 3 : 3 : 1), chứa 2H.

Phổ MS: $M^+\left(\frac{m}{e} = 29\right)$; C_2H_5 và $\left(\frac{m}{e}\right) = 127$ (Iot).

Như vậy, công thức cấu tạo của hợp chất (M = 156) là:

C_2H_5–I phù hợp với sơ đồ phân mảnh sau:

$$\underbrace{C_6H_5\text{–}I}_{M=156}{}^{+\bullet} \begin{cases} \rightarrow C_2H_5^+ + I^+ \left(\frac{m}{e} = 29\right) \\ \rightarrow C_2H_5^\bullet + I^+ \left(\frac{m}{e} = 127\right) \end{cases}$$

Ví dụ 5: Một hợp chất có M = 74.

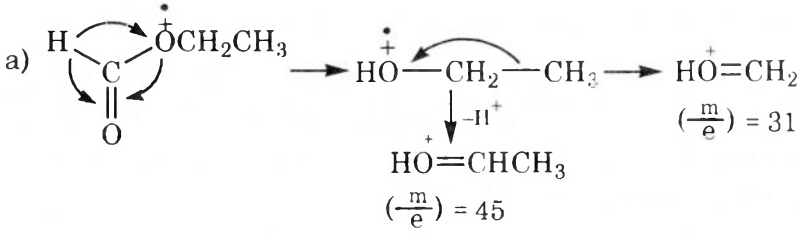
Phổ IR cho biết có mặt nhóm chức este: $\nu_{C=O}$ = 1730cm^{-1} và $\nu_{C=O}$ = 1180cm^{-1}. Có thể là este fomat, có mặt C–H thẳng ν_{C-H} = 3000 – 2900cm^{-1}, δ_{C-H} = 1460 – 1380cm^{-1}.

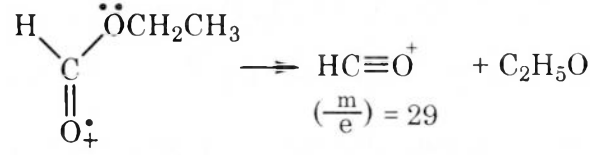
– Phổ ^{1}H–NMR: $\delta = 8,3ppm$ (singlet), $\delta = 4,3ppm$ (quartet), $\delta = 1,28ppm$ (triplet) có tỉ lệ đường cong tích phân: 4 : 8 : 12 =

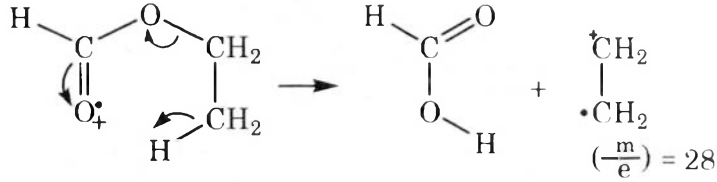
https://tieulun.hopto.org

1 : 2 : 3 chứng tỏ có mặt của nhóm –CH=O, CH_3–CH_2–O– trong phân tử (j = 7Hz).

Công thức dự kiến: $H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2CH_3$

a) 

b) 

c) 

Nhóm –CH_2– (Quartet, 1 : 3 : 3 : 1).

Nhóm CH_3 (Triplet, 1 : 2 : 1).

Tỉ lệ đường cong tích phân H : 2H : 3H = 1 : 2 : 3.

Vậy công thức giả định trên $CH_3CH_2-O-C\lessdot^{H}_{O}$ là đúng.

https://tieulun.hopto.org

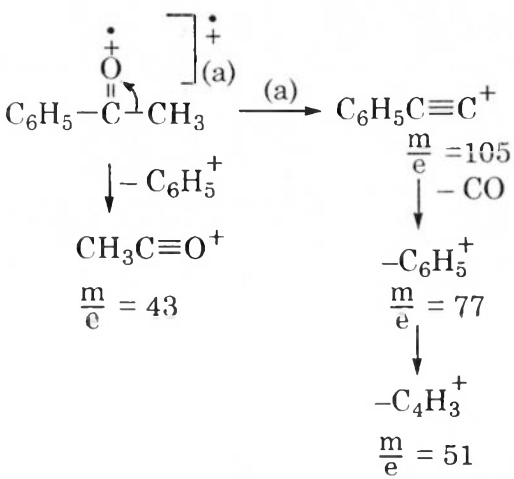
Ví dụ 6: Một hợp chất chứa C, H và O có công thức phân tử C_8H_8O (M = 120), phổ IR (C=O; $\nu_{C=O}$(1690cm^{-1}) và nhóm phenyl (δ_{C-H} = 760; 690cm^{-1}), nhóm C=O và phenyl liên hợp với nhau (ν_{phenyl} = 1580cm^{-1}). Nhân phenyl thế mono, do đó hợp chất là một xeton thơm.

Phổ UV: Phổ tử ngoại chỉ ra sự liên hợp của nhóm C=O với vòng benzen λ_{max} 246nm (ε = 9800); 280 (ε = 1100) của vòng benzen và C=O liên hợp ($\pi \rightarrow \pi^*$), 320nm (ε = 50) của nhóm C=O ($n \rightarrow \pi^*$).

Phổ ^{1}H–NMR xác nhận sự có mặt của nhóm CH_3, δ = 2,5ppm và của vòng benzen: 2H (*ortho*) có δ = 6,2ppm và 3H (*meta* và *para*) có δ = 8,5ppm (singlet).

Công thức dự kiến: $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$

– Phổ MS:



https://tieulun.hopto.org

Qua sự phân tích trên, công thức giả định trên phù hợp với các dữ kiện thực nghiệm của 3 loại phổ. Vậy công thức giả định trên là đúng.

Ví dụ 7: Một hợp chất có khối lượng phân tử $M^+ = 135$, có thể có một số lẻ nguyên tử N, phổ IR, phổ ^1H–NMR và phổ MS.

Phổ IR chỉ ra sự có mặt của nhóm amit bậc 2: ν_{N-H} ($3430cm^{-1}$). Vạch amit I $\nu_{C=O}$ ($1710cm^{-1}$), vạch amit II ($\delta_{N-H} = 1550cm^{-1}$), vạch amit III ($1320cm^{-1}$). Vòng benzen thế mono $750cm^{-1}$ và $690cm^{-1}$, dao động vòng $\nu_{C=O}$ ($1600cm^{-1}$) có cường độ rất cao do liên kết trực tiếp với N.

– Phổ UV: Phổ tử ngoại có $\lambda_{max} = 240nm$ ($\varepsilon = 10600$) phù hợp với cấu tạo của axetanilic.

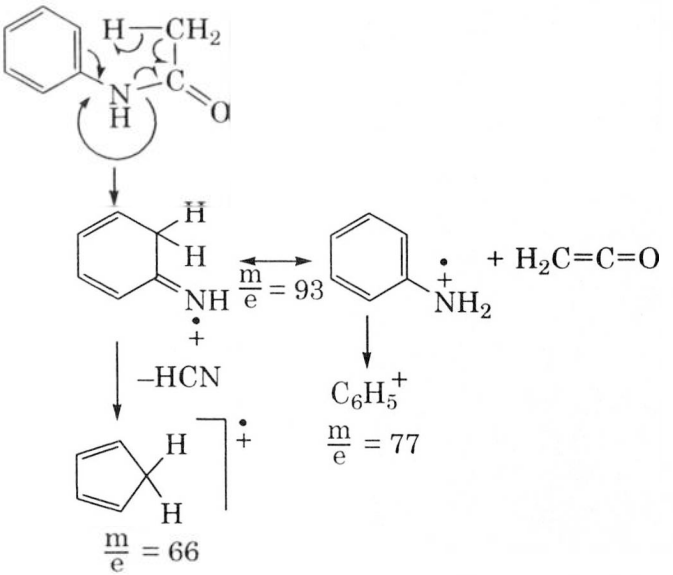
– Phổ ^1H–NMR xác nhận sự có mặt của nhóm CH_3, $\delta = 2,1ppm$ và của vòng benzen: 5H có $\delta = 7,1 - 7,5ppm$.

Công thức dự kiến: $C_6H_5—NH—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3$

– Phổ MS:

$$C_6H_5—NH—\underset{\underset{O^+\bullet}{\|}}{C}—CH_3 \longrightarrow C_6H_5—\dot{\underset{\bullet\bullet}{N}}H + \underset{\frac{m}{e} = 43}{C_6H_5{\equiv}O^+}$$

https://tieulun.hopto.org

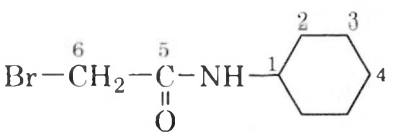


Qua phân tích dữ liệu 3 loại phổ chứng tỏ công thức giả định trên là đúng.

Ví dụ 8: Hợp chất có công thức $C_8H_{13}NOBr$, phổ IR có các thông tin ν_{N-H} ($3400cm^{-1}$), ν_{-CONH-} (amit thế) ($1670cm^{-1}$), ($1530cm^{-1}$), ν_{C-Br}($700cm^{-1}$).

Phổ ^1H–NMR: δ_{CH_2} (3,85ppm); δ_{NH} (6,40ppm), $\delta_{vòng\ no}$ (1 – 2ppm).

Công thức dự kiến:

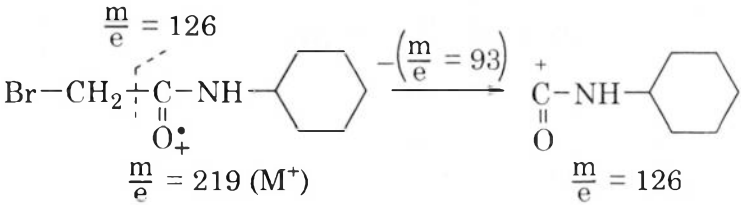


https://tieulun.hopto.org

– Phổ ^{13}C–NMR

165,4	C^5	49,1	C^6
32,6	C^2	2,4	C^1
25,6	C^4	24,9	C^3

– Phổ MS:



Qua phân tích các dữ kiện các loại phổ, công thức giả định trên là đúng.

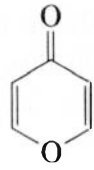
Ví dụ 9: Xác định công thức cấu tạo của hợp chất có công thức cộng $C_5H_4O_2$ và phổ IR chỉ ra tần số đặc trưng ν_{CH} (3020cm^{-1}), $\nu_{C=O}$ (1680cm^{-1}), $\nu_{C=C}$ (1640cm^{-1}), ν_{C-O-C} (1240cm^{-1}), δ_{-CH} (920 và 860cm^{-1}).

Phổ ^1H–NMR chỉ ra $\delta = 7,8$ppm (dupblet) và $\delta = 6,4$ppm (dupblet) chứng tỏ hợp chất có chứa hai nối đôi dạng –CH=C– có vị trí không gian tương tự nhau.

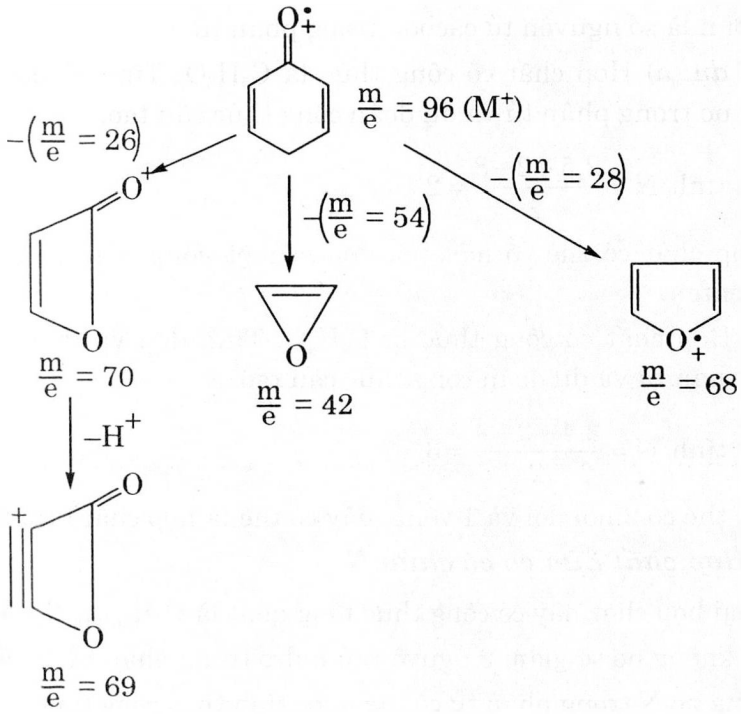
Phổ ^{13}C–NMR có $\delta = 177,8$ppm (singlet) của C=O, $\delta = 156,0$ppm (dupblet) và $\delta = 118,0$ppm (dupblet) của nối đôi –CH=CH–.

Từ công thức phân tử $C_2H_5O_2$ kết hợp với các dữ kiện trên có thể giả thiết công thức cấu tạo của hợp chất là:

https://tieulun.hopto.org



– Phổ MS:



Ví dụ 10: Tính số nối đôi và các bộ phận chứa nối đôi trong phân tử [27].

– Khi phân tử chỉ có thành phần gồm các nguyên tử: C, H, O hay S, loại hợp chất này có công thức tổng quát là $C_nH_{2n+2}O_aS_b$, có thể là hợp chất no hoặc không no. Mỗi nối đôi

https://tieulun.hopto.org

hoặc vòng tương đương với một đơn vị không no, có một nối ba tương đương với 2 đơn vị không no. Mỗi đơn vị có nối đôi sẽ giảm 2 nguyên tử hiđro trong phân tử. Ta có thể tính số đơn vị không no N trong phân tử theo công thức:

$$N = \frac{2n + 2 - \text{Số nguyên tử hiđro}}{2}$$

Với n là số nguyên tử cacbon trong phân tử.

Ví dụ: a) Hợp chất có công thức là C_5H_8O. Tính số đơn vị không no trong phân tử và dự đoán công thức cấu tạo.

Ta tính $N = \frac{2.5 + 2 - 8}{2} = 2$

Hợp chất có thể có một nối đôi và một vòng năm cạnh là xiclopenten.

b) Hợp chất có công thức là C_4H_4O. Tính đơn vị không no trong phân tử và dự đoán công thức cấu tạo.

Ta tính $N = \frac{2.4 + 2 - 4}{2} = 3$

Có thể có 2 nối đôi và 1 vòng, đây có thể là hợp chất furan.

– Hợp chất hữu cơ có chứa N

Loại hợp chất này có công thức tổng quát là $C_nH_{2n+2+m}N_m$. Mỗi đơn vị không no sẽ giảm 2 nguyên tử hiđro trong phân tử. Số đơn vị không no N trong phân tử có thể được tính theo công thức:

$$N = \frac{2n + 2 + m - \text{Số nguyên tử hiđro trong phân tử}}{2}$$

n, m là số nguyên tử cacbon và nitơ trong phân tử.

Ví dụ, hợp chất có công thức C_5H_7N. Tính số đơn vị không no trong phân tử và dự đoán công thức cấu tạo.

https://tieulun.hopto.org

Áp dụng công thức ta có:

$$N = \frac{2.5 + 2 + 1 - 7}{2} = 3$$

Phân tử có thể có các kiểu cấu trúc:

+ Phân tử có thể có 3 nối đôi;

+ Hoặc một nối đôi + 1 nối ba;

+ Hoặc 2 nối đôi + 1 vòng hay 1 nối ba + 1 vòng;

+ Hoặc 1 nối đôi + 2 vòng; hoặc 3 vòng.

– ***Hợp chất trong phân tử có chứa C, H và các nguyên tử halogen***

Công thức chung của hợp chất hữu cơ có chứa halogen là $C_nH_{2n+2-x}X_x$.

Số đơn vị không no N trong phân tử loại hợp chất này:

$$N = \frac{2n + 2 + x - \text{Số nguyên tử hiđro trong phân tử}}{2}$$

Ví dụ, hợp chất có công thức là C_8H_7Cl, ta có:

$$N = \frac{2.8 + 2 - 1 - 7}{2} = 5$$

Phân tử có 5 đơn vị không no.

– ***Tìm công thức phân tử hợp chất dựa vào số liệu phổ PMR***

Từ số liệu phổ PMR, ta có thể:

+ Nhận dạng sự có mặt của các nhóm chứa proton trong phân tử.

https://tieulun.hopto.org

+ Giả thiết về công thức phân tử của hợp chất khi biết khối lượng phân tử, thành phần các nguyên tố khác có thể có trong phân tử.

+ Cường độ tín hiệu PMR phụ thuộc số nguyên tử hiđro trong phân tử, nên số nguyên tử hiđro trong hợp chất nghiên cứu tỉ lệ với tổng diện tích các pic của phổ PMR của từng nhóm chức có chứa hiđro, khi có số liệu phổ PMR ta có thể tính số nguyên tử hiđro có trong phân tử.

+ Khi biết: Khối lượng phân tử M, số nguyên tử hiđro trong phân tử, thành phần các nguyên tố khác trong phân tử, ta có thể tính số nguyên tử cacbon C trong phân tử theo công thức:

$$C = \frac{M - \text{Số nguyên tử hiđro trong phân tử} - \text{Khối lượng các nguyên tố khác}}{12}$$

Trong đó M được tách từ phương pháp tỉ trọng hơi, phổ khối lượng.

Số nguyên tử hiđro trong phân tử được xác định theo phổ PMR.

Ví dụ 10.1: Hợp chất có $M = 90 \pm 2$, phổ PMR có 2 pic đơn có tỉ lệ cường độ 1 : 3. Hãy xác định công thức phân tử của hợp chất, nếu biết hợp chất có thành phần nguyên tố C, H, O và giả thiết hợp chất chỉ chứa một nguyên tử oxi.

Từ phổ PMR, số nguyên tử hiđro trong phân tử là 1 + 3 = 4. (do phổ PMR có 2 pic đơn với tỉ lệ cường độ là 1 : 3). Số nguyên tử hiđro trong phân tử có thể là các bội số của 4 (tức 4, 8, 12). Ta tính số nguyên tử cacbon trong phân tử.

$$C = \frac{(90 \pm 2) - 4 - 16}{12} = 6$$

https://tieulun.hopto.org

Hợp chất có công thức là: C_6H_4O (M = 92).

$$C = \frac{(90 \pm 2) - 8 - 16}{12} = \frac{66 \pm 2}{12} \qquad \left(\frac{66+2}{12} \text{ và } \frac{66-2}{12}\right)$$

(Giữa 2 số không có số nguyên tương ứng)

$$C = \frac{(90 \pm 2) - 12 - 16}{12} = 5$$ (Hợp chất có công thức là $C_5H_{12}O$).

$$C = \frac{(90 \pm 2) - 16 - 16}{12} = 5$$ (Không thể tồn tại hợp chất $C_5H_{12}O$).

Ví dụ 10.2: Một hợp chất có thành phần 3 nguyên tố C, H, N. Phổ PMR có các pic phù hợp với tỉ lệ 1 : 2 : 3. Tìm công thức của hợp chất nếu hợp chất có khối lượng phân tử $M = 70 \pm 2$.

Hợp chất chứa các nguyên tố C, H, N có công thức tổng quát là $C_nH_{2n+2+m}N_m$. Nếu phân tử hợp chất có chứa số lẻ nguyên tử nitơ thì nguyên tử hiđro trong phân tử phải là số lẻ. Ở đây số nguyên tử hiđro trong phân tử là số chẵn (1 + 2 + 3 = 6), nên số nguyên tử nitơ trong phân tử phải là số chẵn 2, 4, 6.

Từ đó ta tính số nguyên tử cacbon trong phân tử là:

$$C = \frac{(70 \pm 2) - 6 - 28}{12} = 3$$

Hợp chất có thể có công thức phân tử $C_3H_{10}N_2$ (M = 74). Hợp chất không thể có các công thức có thành phần khác. Vì nếu phân tử hợp chất có số nguyên tử hiđro với số nguyên tử hiđro trong phân tử 2n + 2 + 8 = 16, vì:

$$C = \frac{(70 \pm 2) - 16 - 28}{12} = 2$$ Loại vì không tồn tại hợp chất $C_2H_{16}N_2$.

https://tieulun.hopto.org

Ví dụ 11: Xác định cấu trúc phân tử

Sau khi đã tiến hành các phép phân tích sơ bộ và xác định công thức phân tử của hợp chất, ta tiếp tục phân tích sâu hơn các số liệu thực nghiệm theo các bước sau:

– Bước 1: Dựa vào phổ PMR, IR, UV–VIS, ta có thể xác định sự có mặt trong phân tử các bộ phận có cấu trúc đặc thù (nhóm chức đặc trưng).

+ Từ phổ PMR: Nhận dạng các nhóm chức chứa hiđro trong phân tử (CH_3–CH_2–OH,–NH_2, nhân thơm...).

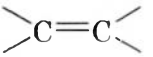
+ Từ phổ IR: Nhận dạng các nhóm chức điển hình như nhóm cacbonyl, nhóm –OH, nhận dạng nhân thơm, các nối đôi C=C nối ba, $-C\equiv C-$, v.v..

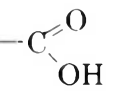
+ Phổ UV–VIS: Khẳng định hiệu ứng liên hợp của các nối đôi trong phân tử, các nối đôi liên hợp, các hợp chất họ xeton, anđehit, không no, nhận dạng các nhóm thế trong phân tử.

– Bước 2: Sau khi biết các cấu trúc thành phần đặc trưng trong phân tử có thể tiếp tục xác định các phần không chứa nhóm đặc trưng. Khối lượng nhóm không đặc trưng có thể tính dựa vào khối lượng phân tử (từ phổ MS) và các nhóm đặc trưng, dựa vào số bộ phận không no của phân tử và các nhóm đặc trưng.

Ví dụ 11.1: Một hợp chất có khối lượng phân tử M = 159 ± 3.

Từ phổ IR ta có thể nhận dạng nhóm đặc trưng trong phân tử:

– Nối đôi: 

– Nhóm cacboxylic 

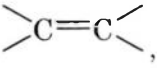
– Vòng benzen có một nhóm thế.

https://tieulun.hopto.org

Biết $M = 159 \pm 3$

Nhóm cacboxylic : $-COOH$, $m_1 = 45$

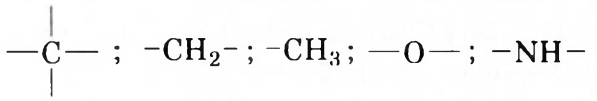
Nhóm phenyl: $-C_6H_5$, $m_2 = 77$

Nối đôi:  $m_3 = 24$

Do đó gốc không đặc trưng có khối lượng m_4

$$m_4 = M - (m_1 + m_2 + m_3) = 13 \pm 3$$

Nhóm không đặc trưng này có thể có cấu trúc:



(Nếu có số liệu phổ PMR thì có thể khẳng định sự có mặt nhóm chức $-CH_2-$, $-CH_3$; $-NH$, ...).

Ví dụ 11.2: Hợp chất có công thức $C_{11}H_{14}O_2$. Từ các số liệu phổ IR cho thấy hợp chất có các đặc trưng:

+ Nhóm cacboxyl

+ Nhóm hiđroxyl

+ Vòng benzen có một nhóm thế.

Tìm công thức có thể có của nhóm không đặc trưng theo số liệu phổ IR.

Ở đây có thể ứng dụng số liên kết không no trong phân tử.

Từ công thức phân tử ta tính được: N = 5.

$C_{11}H_{14}O_2$ N = 5.

Vòng benzen N = 4

Nhóm cacboxyl $>C=O$ N = 1

Nhóm hiđroxyl $-OH$ N = 0

Nhóm không đặc trưng C_4H_8 có N = 0.

https://tieulun.hopto.org

Nếu chỉ dựa vào số liệu phổ IR thì gốc C_4H_8 có thể có các cấu trúc:

$$-CH_2(CH_2)_2CH_3-\ ;\ -CH_2-CH_3\ ;\ -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\ ;\ -CH_3\ ;$$

$$-CH_2-CH_2-\ ;\ -\overset{|}{\underset{|}{C}}-H\ ;\ \text{v.v...}$$

Ví dụ 11.3: Hợp chất có công thức phân tử $C_8H_6O_3$

Phổ PMR có pic của anđehit, có pic đa bội là ở miền proton của nhóm cacbua thơm và pic đơn ở $\delta = 4,0$. Tỉ lệ diện tích các pic 1 : 3 : 2. Tìm công thức của nhóm không đặc trưng (hợp chất vòng có thể là vòng benzen hay vòng furan).

Nếu hợp chất thuộc họ dòng benzen thì nhóm đặc trưng chỉ có thể là O_2 với một đơn vị không no.

Có	N = 6
Gốc $-C_6H_3$ (benzen)	N = 4
–CHO (anđêhit)	N = 1
$-CH_2-$ (pic đơn)	N = 0
O_2 (nhóm không đặc trưng)	N = 1

Nếu hợp chất chứa vòng benzen thì nhóm không đặc trưng còn lại là C_2O còn 2 bộ không no.

Phân tử:

$-C_6H_4O_3$	N = 6
$-C_4H_3O$ (vòng furan)	N = –3
–CHO (anđehit)	N = –1
$-CH_2-$ (pic đơn)	N = 0
C_2O (nhóm không đặc trưng)	N = 2

https://tieulun.hopto.org

– Bước 3: Sau khi đã xác định được công thức phân tử, xác định các nhóm chức đặc trưng và không đặc trưng trong phân tử, vấn đề còn lại là ghép nối các phần với nhau, vạch ra công thức cấu tạo phân tử. Đây là việc cuối cùng và khó khăn nhất trong phép giải phổ. Ở đây cần phải nghiên cứu kĩ lưỡng các số liệu thực nghiệm để phân tích sát với gốc đặc trưng. Như trên, việc phân tích các nhóm không đặc trưng chỉ là tương đối. Khi biết phối hợp các số liệu phổ ta có thể hạn chế dần nhóm không đặc trưng để có thể đi đến cấu trúc phản ảnh đúng thực chất của phân tử. Đây là công việc cần phải cân nhắc hết sức cẩn thận mới thu được kết quả tốt.

Ví dụ 12: Cho hợp chất có số liệu phổ PMR, IR, UV–VIS với các đặc trưng sau:

– Phổ UV–VIS cho thấy phân tử có hiệu ứng liên hợp.

– Phổ IR cho thấy có các nhóm chức –OH và >C=O.

– Phổ PMR cho thấy có proton của cacbua thơm ($\delta = 7,1$) và các proton của nhóm ở từ trường ($\delta = 4,3$).

Vị trí δ, ppm	Độ bội	Độ cao trên đường tích phân	Tỉ lệ	Số nguyên tử H
7,1	đơn	9,2cm	5,1	5
5,1	đơn	1,8cm	1	1
4,3	đơn	3,7cm	2,1	2

Hợp chất có chứa 8 nguyên tử hiđro (5 + 1 + 2 = 8) hoặc là bội số của 8. Có thể chứa oxi.

Phổ IR cho thấy tần số $3400cm^{-1}$ của nhóm –OH, tìm công thức phân tử với giả định có một nguyên tử oxi hay nhiều nguyên tử oxi hơn trong phân tử cũng như chấp nhận phân tử có 8 nguyên tử hiđro hay số nguyên tử hiđro trong phân tử bằng bội số của 8.

https://tieulun.hopto.org

$$C = \frac{108 \pm 2 - 16 - 8}{12} = 7,2 - 6,8$$ (Hợp chất có thể có công thức C_7H_8O)

$$C = \frac{108 \pm 2 - 16 - 16}{12} = 6,5 - 6,2$$ (Không có số nguyên kèm giữa 2 số)

$$C = \frac{108 \pm 2 - 16 - 24}{12} = 5,8 - 5,5$$ (Không có số nguyên kèm giữa 2 số)

$$C = \frac{108 \pm 2 - 32 - 8}{12} = 5,8 - 5,5$$ (Không có số nguyên kèm giữa 2 số)

$$C = \frac{180 \pm 2 - 32 - 16}{12} = 5,2 - 4,8$$ (Hợp chất có thể có công thức $C_5H_{16}O_2$)

$$C = \frac{108 \pm - 48 - 8}{12} = 3,7 - 2,7$$ (Không tồn tại hợp chất $C_3H_{16}O_2 - C_nH_{2n+10}O_2$)

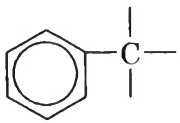
$$C = \frac{108 \pm 2 - 64 - 8}{12} = 3,2 - 2,8$$ (Hợp chất có thể có công thức $C_3H_8O_4$)

$$C = \frac{108 \pm 2 - 80 - 8}{12} = 1,8 - 1,5$$ (Không có số nguyên phù hợp)

Vậy kết luận: Hợp chất có thể có công thức C_7H_8O hay $C_3H_8O_4$.

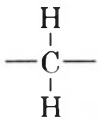
https://tieulun.hopto.org

– Từ pic đơn $\delta = 7,1$ có cường độ lớn tương ứng với 5 proton ứng với vòng benzen có 1 nhóm thế là gốc cacbua mạch thẳng có một nguyên tử cacbon:

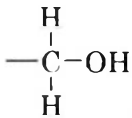


– Từ pic đơn $\delta = 5,1$ có thể gắn cho proton của nhóm –OH.

– Từ pic $\delta = 4,3$ tương ứng với 2 proton có thể gắn cho nhóm



– Kết hợp hai pic $\delta = 5,1$ và $\delta = 4,3$ có thể gắn cho nhóm

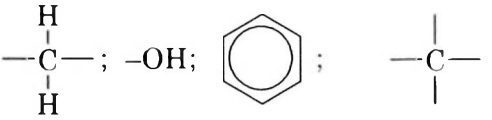


– Phổ UV cho thấy có hiệu ứng liên hợp của vòng thơm, ta loại bỏ công thức $C_3H_8O_4$ (phân tử $C_3H_8O_4$ không thể có hiệu ứng liên hợp).

– Phổ IR có tần số hấp thụ $\bar{\nu} = 3400cm^{-1}$ tương ứng với tần số đặc trưng của nhóm –OH và đám hấp thụ mạnh với $\bar{\nu} = 1600cm^{-1}$ khẳng định cấu trúc vòng thơm của hợp chất.

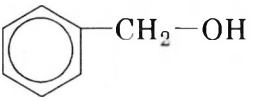
Như vậy hợp chất có các mảnh cấu trúc:

https://tieulun.hopto.org



Nguyên tử oxi trong phân tử có thể ở dạng $-CH_2-OH$.

Kết luận: Ghép các mảnh của phân tử, ta có thể đi đến kết luận về công thức cấu trúc như sau:



https://tieulun.hopto.org

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler:* ***Analytical Chemistry***. An introduction, 6th edition, Saunders College Publishing, 1994.
2. *J. H. Kennedy:* ***Analytical Chemistry Principles***. 2nd edition Saunders College Publishing, New York, 1990.
3. *J. D. Ingle, Jr & S. R. Grouch:* ***Spectrochemical Analysis***. Nj. Graw – Hill, New York, 1990.
4. *Hồ Viết Quý:* ***Cơ sở hoá học phân tích hiện đại***

   Tập 1: Các phương pháp phân tích hoá học

   Tập 2: Các phương pháp phân tích lí – hoá, NXB Đại học Sư phạm, 2002.
5. *Hồ Viết Quý:* ***Phân tích lí – hoá***. NXB Giáo Dục, 2000. Tái bản lần thứ nhất, 2001.
6. *Hồ Viết Quý:* ***Các phương pháp phân tích hiện đại ứng dụng trong hoá học***. NXB Đại học Quốc Gia Hà Nội, 1998.
7. *Hồ Viết Quý:* ***Các phương pháp phân tích quang học trong Hoá học***. NXB Đại học Quốc Gia Hà Nội, 1999.
8. *Hồ Viết Quý:* ***Phức chất trong hoá học***. NXB Khoa học và Kĩ thuật, 1999.
9. *Hồ Viết Quý:* ***Chiết tách, phân chia, xác định chất bằng dung môi hữu cơ. T 1***. NXB Khoa học và Kĩ thuật, 2001.
10. *Hồ Viết Quý, Nguyễn Tinh Dung:* ***Các phương pháp phân tích lí – hoá***. Đại học Sư phạm Hà Nội, 1991.
11. *Hồ Viết Quý:* ***Xử lí số liệu thực nghiệm bằng phương pháp toán học thống kê***. ĐHSP Quy Nhơn, 1994.

https://tieulun.hopto.org

12. *Hồ Viết Quý*: ***Phức chất, phương pháp nghiên cứu và ứng dụng trong Hoá học hiện đại***. ĐHSP Quy Nhơn, 1995.
13. *Hồ Viết Quý, Đặng Trần Phách* (dịch từ tiếng Pháp): ***Hoá học phân tích các dung dịch và tin học*** (GS, TS Nguyễn Tinh Dung hiệu đính). NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 1996.
14. *Nguyễn Đình Triệu*: ***Các phương pháp phân tích vật lí và hoá lí***. Tập 1, NXB Khoa học và Kĩ thuật, 2001.
15. *Douglas A. Skoog, James J. Leary*: ***Principles of Instrumental Analysis***. Saunders College. Publishing, 1991.
16. *Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt Jr. John A. Dean, Fromk A. Settle Jr*: ***Instrumental Methods of Analysis***. Wadsworth Publishing Company, 7th Edition, 1988.
17. *R. M. Silverstein, G. Clayton Basler, Terence C. Morrill*: ***Spectrometric identification of organic compounds***. John Willey & Sonc. Inc, 1991.
18. *Colthup, N. B, Daly, L. H, Wiberley, S, E*: ***Introduction to Infrared and Raman spectroscopy***. 3rd Edition, Academic Press, London, 1990.
19. *Jon Schraml, Jon M, Bellarma*: ***Two dimentional NMR Spectroscopy***. John Willey & Sonc, 1988.
20. *Gurdeep Chatwal, Shom Anand*: ***Spectroscopy (Atomic and Molecular)***. Himalaya Publishing House, Bombay, Nagpur, Dehli, 1989.
21. *Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, Geuage S. Kriz*: ***Introduction to Spectroscopy***. Saunders Golden Sunburst series, New York, London, Tokyo, 1996.

https://tieulun.hopto.org

22. *R. Kellner, J. M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer:* ***Analytical Chemistry***. Willey – VCH, Weinheim, New York, 1998.

23. *Russell S. Drago:* ***Physical methods in inorganic chemistry.*** Reinhold. Publishing Corporation, New York, Chapman and Hall. London, 1965.

24. *Jeremy K. M, Sauders, Edwin C, Constable, Briam K Hunter, Clive M, Pearce:* ***Modern NMR Spectrocopy***. Oxford University Press, New York, 1995.

25. *Nguyễn Đình Triệu:* ***Các phương pháp vật lí ứng dụng trong Hoá học***. NXB Đại học Quốc Gia Hà Nội, 1999.

26. *Hoàng Minh Châu, Từ Văn Mặc, Từ Vọng Nghi:* ***Cơ sở hoá học phân tích***. NXB Khoa học và Kĩ thuật, 2002.

27. *Từ Văn Mặc:* ***Phân tích hoá lí. Phương pháp phổ nghiệm nghiên cứu cấu trúc phân tử***. NXB Khoa học và Kĩ thuật, 2003.

28. *Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà:* ***Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử***, NXB Giáo dục, 1999.

29. Ю.А. золотов: "***Очерки аналитической химии***", "Химия", м, 1977.

30. Ю.А. золотов: "***Экстракция внутрикомплексых соединений***", м, "наука", 1968.

31. Под редакцией академика и. п: ***Алимарина, теория и практика экстракционных методов***. "Наука", 1985.

32. *Trần Tứ Hiếu:* ***Phân tích trắc quang (Phổ hấp thụ UV–VIS)***. NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 2003.

33. *Douglas A. Skoog, Donald M, West:* ***Fundamentals of amalytical chemistry***. New York, 1976.

https://tieulun.hopto.org

34. *Dennis G, Petters, John M, Hayes and Gary M, Hieftyle:* ***Chemical Separations and measurements. Theory and Practice of analytical Chemistry***. Saunders Golden series, 1978.

35. *L. S. Birks:* ***X – Ray spectrochemical analysis***. Interscience publishers, New York, 1969.

36. *D. Kealey & P. J. Haines.* ***Analytical Chemistry***. Oakland Analytical Services, Farham, UK The INSTANT NOTES Series, serier editor B. D. hames. First published, 2002.

37. Ю с ляликов: ***физико – химические методы анализа***. "Химия", м, 1964.

38. ***Chemical analysis of Ecological material***. Second Edition completely revised. Blackwell Scientific Edinburgh, Boston Medbourne, 1989.

39. *Trần Thành Huế, Nguyễn Đình Huề, Nguyễn Đức Chuy, Nguyễn Văn Tòng:* Tạp chí Hoá học, 1985, T.23, N.21, 11 – 15.

40. *David Harvey.* ***Modern Analytical Chemistry***, Depauw Univercity, 2000.

https://tieulun.hopto.org

MỘT SỐ KÍ HIỆU VIẾT TẮT TIẾNG ANH DÙNG TRONG GIÁO TRÌNH

1. Instrumental Methods of Analysis (IMA): Các phương pháp phân tích công cụ.
2. Fourier Transform (FT): Biến đổi Fourier.
3. Infrared/s(IR/S): Phổ hồng ngoại; FT/IR/S.
4. Raman/S (Raman/S): Phổ Raman; FT/Raman/S.
5. Mass Spectroscopy (MS): Phổ khối lượng.
6. Nuclear Magnetic Resonance (NMR): Phổ cộng hưởng từ hạt nhân.
7. Ultraviolet Visble Spectrophotometry (UV – Vis/S): Phổ tử ngoại – Khả kiến.
8. Molecular Fluorescence Spectrometry (MFS): Phổ huỳnh quang phân tử.
9. Phosphorescence Spectrometry (PS): Phổ lân quang.
10. Atomic Emission Spectrometry (AES): Phổ phát xạ nguyên tử.
11. Atomic Absorption Spectrometry (AAS): Phổ hấp thụ nguyên tử.
12. Atomic Fluorescene Spectrometry (AFS): Phổ huỳnh quang nguyên tử.
13. Electron Spin Resonance (ESR) = Electron paramagnetic Resonance (EPR) = Electron Magnetic Resnance (EMR): Phổ cộng hưởng Spin electron.
14. X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS): Phổ hấp thụ tia X.
15. X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XFS): Phổ huỳnh quang tia X.

https://tieulun.hopto.org

16. X-Ray Diffration Spectroscopy (XDS): Phổ nhiễu xạ tia X.
17. X-Ray Emission Spectrocopy (XES): Phổ phát xạ tia X.
18. Radioactivation Analysis (RAA): Phân tích kích hoạt phóng xạ.
19. Inductively Coupled Plasma Spectrometry (ICP/S): Phổ Plasma cảm ứng tổ hợp; (ICP – MS).
20. Combined Techniques (CT): Các kĩ thuật tổ hợp.
21. Gas chromatography (Gc): Sắc ký khí; (Gc – IR; Gc – MS).
22. Liquiq chromatography (Lc): Sắc kí lỏng; (Lc – IR; Lc – MS).
23. Extraction Method (EM): Phương pháp chiết.
24. Extration – Spectrophotomentic Method (ESM): Phương pháp chiết – trắc quang.
25. Extraction – Atomic Absorption Spectrophotometry (EAAS): Chiết hấp thụ nguyên tử.
26. Extraction – Atomic Fluorescence Spectrophotometry (EFS): Chiết – huỳnh quang nguyên tử.
27. Extraction – Atomic Emission Spectrometry (EAES): Chiết – phát xạ nguyên tử.
28. Extraction – polarography (EP): Chiết – cực phổ.
29. Thermogravimetry (TG): Nhiệt khối lượng.
30. Differential Thermal Analysis (DTA): Phân tích nhiệt vi phân.
31. Differential Scanning Calorimetry (DSC): Phân tích nhiệt quét vi phân.
32. Thermomechanical Analysis (TMA): Phân tích nhiệt cơ học.
33. Evolved Gac Analysis (EGA): Phân tích khí thoát ra.
34. Flow Injection Analysis (FIA): Phương pháp tiêm mẫu vào trong dòng chảy.

https://tieulun.hopto.org

Chịu trách nhiệm xuất bản:
Giám đốc ĐINH NGỌC BẢO
Tổng biên tập LÊ A

Người nhận xét:
PGS. TS. LÊ BÁ THUẬN
PGS. TS. TRẦN THỊ HỒNG VÂN

Biên tập và sửa bài:
PHẠM NGỌC BẮC

Kĩ thuật vi tính:
TRẦN THỊ PHƯƠNG

Trình bày bìa:
PHẠM VIỆT QUANG

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CÔNG CỤ TRONG HOÁ HỌC HIỆN ĐẠI

In 500 cuốn, khổ 14,5 × 20,5cm tại Xí nghiệp In Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng.
Đăng kí KHXB số: 18-2009/CXB/317-47/ĐHSP, ngày 29/12/2008.
In xong và nộp lưu chiểu tháng 9 năm 2009.

https://tieulun.hopto.org